

Zeitschrift

für

74967

# Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, C. W. BLOMSTRAND-Lund, B. BRAUNER-Prag,  
F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala,  
A. COSSA-Turin, W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, W. GIBBS-Newport,  
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Amsterdam, S. M. JÖRGENSEN-  
Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-  
Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, V. MEYER-Heidelberg, L. MOND-  
London, L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS  
ROOZEBOOM-Leiden, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Hannover,  
W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London,  
CL. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

sowie mit besonderer Unterstützung von

**W. Nernst**

o. Professor an der Universität Göttingen  
Direktor des Instituts f. physikalische Chemie u. Elektrochemie

herausgegeben von

**Richard Lorenz**

Privatdozent der Chemie in Göttingen.

Elfter Band.

Mit vier Tafeln.

---

Hamburg und Leipzig.

**Verlag von Leopold Voss.**

1896.





## Inhalts-Verzeichnis.

### Original-Abhandlungen.

	Seite
S. P. L. SÖRENSEN, Kritische Präparatenstudien. III . . . . .	1
WILLIAM CROOKES, Das Spektrum des Heliums . . . . .	6
JULIUS THOMSEN, Experimentelle Untersuchung über das Atomgewichtsverhältnis zwischen Sauerstoff und Wasserstoff. Mit 3 Figuren im Text . . . . .	14
K. A. HOFMANN, Über das Nitroprussidnatrium. II . . . . .	31
P. JANNASCH und P. WEINGARTEN, Über die quantitative Bestimmung des Wassers in Silikaten nach der Boraxmethode . . . . .	37
P. JANNASCH und P. WEINGARTEN, Über die chemische Zusammensetzung und Konstitution des Vesuvians und des Wiluits. II . . . . .	40
ROBERT FUNK, Über den Schwefel- und Kohlenstoffgehalt des Zinks. Mit 2 Figuren im Text . . . . .	49
WALTHER HEMPEL und HERMANN THIELE, Eine Atomgewichtsbestimmung des Kobalts. Mit 3 Figuren im Text und 4 Tafeln . . . . .	73
A. PICCINI, Über die Alaune des Vanadintrioxydes. I . . . . .	106
FRANZ PETERS, Einige Produkte, die durch Einwirkung von Blei und von Kaliumnitrit auf Bleinitrat entstehen . . . . .	116
W. SPRING, Über den Einfluß der Zeit auf das Zusammenschweißen geprefster Kreide . . . . .	160
F. W. KÜSTER, Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Jodiden in wässriger Lösung . . . . .	165
ARTHUR ROSENHEIM, Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren. II . . . . .	225 175
F. A. GOOCH und A. W. PEIRCE, Jodometrische Bestimmung der selenigen Säure und der Selensäure . . . . .	249
FRITZ REIZENSTEIN, Über einige Metallsalze mit organischen Basen. II. Mit 2 Figuren im Text . . . . .	254
FLAWIAN FLAWITZKY, Über eine Funktion, welche der Periodizität der Eigenschaften der chemischen Elemente entspricht . . . . .	264
F. MAWROW und W. MUTHMANN, Zur quantitativen Bestimmung und Scheidung des Kupfers . . . . .	268
HENRYK ARCTOWSKI, Untersuchungen über die Löslichkeit beim Erstarrungspunkte der Lösungsmittel. Mit 4 Figuren im Text . . . . .	272
K. A. HOFMANN, Über das Nitroprussidnatrium . . . . .	278
K. A. HOFMANN und O. F. WIEDE, Neue Darstellungsmethoden des Phenylesters der Eisentetranitrososulfosäure . . . . .	288

	Seite
S. P. L. SÖRENSEN, Kritische Präparatenstudien. IV . . . . .	305
O. F. WIEDE und K. A. HOFMANN, Eine neue Klasse von Metallammoniak- verbindungen . . . . .	379
AD. VANDENBERGHE, Über die Darstellung von reinem Molybdän. Mit 1 Figur im Text . . . . .	385
— Einwirkung einiger Gase auf erhitztes Molybdän. Mit 2 Figuren im Text	397
J. M. LOVÉN, Chemisches Gleichgewicht in ammoniakalischen Magnesium- salzlösungen . . . . .	404
S. M. JÖRGENSEN, Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodium- basen. VII. Mitteilung . . . . .	416
H. P. BARENDRECHT, Dimorphie des Eises . . . . .	454

---

### Referate und Übersichten.

Die Fortschritte der Elektrochemie von RICHARD ABEGG . . . . .	59
Apparate . . . . .	223
Die Chemie bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens, bearbeitet von F. HEUSLER. Mit 4 Figuren im Text . . . . .	293
Allgemeine und Physikalische Chemie . . . . .	293
Analytische Chemie . . . . .	67
Angewandte Chemie . . . . .	70
Bücherschau . . . . .	456

---

Sachregister . . . . .	458
Autorenregister . . . . .	461

---

Berichtigung . . . . .	224
------------------------	-----

## Kritische Präparatenstudien.

Von

S. P. L. SÖRENSEN.

### III. Darstellung von einigen Kobaltidverbindungen.

Im Jahre 1886 veröffentlichte FR. KEHRMANN<sup>1</sup>, daß er ein Kobaltidkaliumoxalat von analoger Zusammensetzung der schon lange bekannten Chrom- und Eisenkaliumoxalate,  $K_6R_2(C_2O_4)_6 \cdot 6aq$ , dargestellt hatte. Er bekam die Kobaltidverbindung durch geeignete Behandlung von Kobaltoxydhydrat mit saurem Kaliumoxalat, fein gepulverter Oxalsäure und etwas Wasser. Die im Laufe von zwei bis drei Wochen gebildete tiefgrüne Lösung versetzte er mit dem gleichen Volumen starken Alkohol, wobei das Salz als grüne Krystallmasse ausfiel, mußte aber umkrystallisiert werden. KEHRMANN führt zwei gut passende Oxalsäurebestimmungen und einige der wichtigsten Umsetzungen des Salzes an, er hatte aber nur wenig Substanz zu seiner Verfügung. Erst später gelang es KEHRMANN und PICKERSGILL<sup>1</sup> das Salz in etwas größerer Menge auf elektrolytische Weise darzustellen und davon eine vollständige Analyse vorzunehmen. Fast gleichzeitig wurde von H. MARSHALL<sup>3</sup> das entsprechende Ammoniumsalz elektrolytisch dargestellt, und die Analyse gab, wie zu erwarten war, die Formel  $(NH_4)_6Co_2(C_2O_4)_6 \cdot 6aq$ . Auch auf diese elektrolytische Weise kann man nur kleine Mengen dieser Salze darstellen, KEHRMANN und PICKERSGILL benutzten z. B. zu jeder Elektrolyse 10 g Kobaltoxalat und davon wurde durch mehrere Operationen 3 bis 4 g des Doppelsalzes gewonnen. Auf rein chemische Weise kann man aber leicht jede Quantität dieser Salze darstellen, indem Kobaltoxalat in Gegenwart von Kalium- oder Ammoniumoxalat in essig-saurer oder oxalsaurer Lösung durch Natriumsuperoxyd, Baryumsuperoxyd, aber besonders bequem durch Bleisuperoxyd oxydiert wird.

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 3101.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. (1891), 24, 2324.

<sup>3</sup> Journ. chem. Soc. London (1891), 59, 769.



Das Kobaltidkaliumoxalat wird auf folgende Weise dargestellt: Eine Mischung von 25 g Kobaltkarbonat, 250 ccm gesättigter Kaliumoxalatlösung und 200 ccm bis 230 ccm gesättigter Oxalsäurelösung wird unter Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Kobaltkarbonat aufgelöst ist. Nach Kühlung unter dem Wasserhahn bis ca. 40° C. wird 30 g Bleisuperoxyd und danach unter stetigem Schütteln und wiederholter Kühlung 50 ccm halbverdünnte Essigsäure in Anteilen zugesetzt. Nach kurzem Stehen in kaltem Wasser bis zu vollständiger Abkühlung wird filtriert, wobei man eine tiefgrüne Lösung ( $F_I$ ) und einen Rest bekommt, der letztere giebt durch wiederholtes Waschen mit wenig kaltem Wasser ein zweites Filtrat ( $F_{II}$ ). Die Hauptflüssigkeit ( $F_I$ ) wird mit Weingeist nach und nach und ziemlich langsam gefällt<sup>1</sup>, man benutzt 300—400 ccm 96%igen Weingeist und muß nach jedem Zusatz mit einem Spatel gut umrühren und reiben. Nach beendiger Fällung und kurzem Stehen in kaltem Wasser wird die Mutterlauge abgossen und der Niederschlag auf einem Filter möglichst gut von Flüssigkeit befreit. Danach wird der Niederschlag wieder in ein Becherglas gebracht und ein paar Mal mit Weingeist geschlemmt, die anwesende Mutterlauge wird hierbei milchartig getrübt und wird so gut wie möglich abgossen. Schließlich wird das Salz mit Weingeist auf ein Filter gebracht, ein paar Mal mit absolutem Alkohol gewaschen und in der Luft, gegen direkten Sonnenschein geschützt, getrocknet. Die Ausbeute beträgt 72—80 g Salz ( $S_I$ ); berechnet von 25 g Kobaltkarbonat mit 42% met. Co: ca. 88 g. Die Mutterlauge von  $S_I$  wird mit  $F_{II}$  gemischt und dann mit dem Schlemmweingeist (siehe oben) gefällt, der Niederschlag wird wie oben behandelt, indem man den früher benutzten Waschalkohol hier wieder anwendet. Die Ausbeute beträgt 5—8 g weniger schönes Salz ( $S_{II}$ ).

$S_I$  ist nicht vollständig rein und wird daher durch Lösung in möglichst wenig Wasser und Wiederausscheidung durch Weingeist umkrystallisiert. Zur Lösung wird das Salz bei gewöhnlicher Temperatur mit ca. 150 ccm Wasser und nach Filtrierung der Rest zweibis dreimal je mit 25 ccm Wasser geschüttelt; nach Filtrierung hat man dann eine Lösung ( $F_{III}$ ) und einen Rest, welcher mit  $S_{II}$  zusammengenommen und mehrere Male mit wenig Wasser behandelt eine zweite Lösung ( $F_{IV}$ ) liefert. Gewöhnlich bleibt ein kleiner unlöslicher Rest zurück, welcher hauptsächlich aus Kobaltooxalat und

<sup>1</sup> Am besten durch Hilfe einer Spritzflasche.

ein wenig Bleioxalat besteht.  $F_{III}$  wird mit ca. 200 ccm 96%<sup>o</sup>tigem Weingeist auf die oben beschriebene Weise gefällt, danach geschlemmt u. s. w., und schliesslich gut mit abs. Alkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 55—60 g. Die Mutterlauge mit  $F_{IV}$  zusammen genommen liefert, mit dem Schlemm- und Waschweingeist behandelt, ein zweites Produkt, 10—20 g wiegend.

In einer Probe von dem auf diese Weise umkrystallisierten Salz kann keine Unreinigkeit nachgewiesen werden<sup>1</sup>, beim Lösen von gröfseren Mengen (20—30 g) in Wasser bleibt doch ein sehr geringer Rest von Kobaltooxalat zurück, in welchem Spuren von Blei nachgewiesen werden können. Die Analyse zweier verschiedener Präparate, beide einmal umkrystallisiert, gab folgendes Resultat:

Berechnet:			Gefunden:	
			I.	II.
Co	59	11.94 %	11.78 %	11.81 %
Ka <sub>3</sub>	117	23.69 %	23.54 %	23.56 %
(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	264	53.44 %	53.38 %	53.42 %
(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	54	10.93 %	—	—
	494	100.00 %		

1.0237 g von Salz I gab beim Glühen und Behandlung des Restes mit Wasser eine Lösung, welche 0.3027 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur Neutralisation forderte und einen Rückstand, der beim Glühen im Wasserstoffstrom bis zum konstanten Gewicht 0.1206 g Co nachliess.

Auf dieselbe Weise forderte 1.1689 g von Salz II 0.346 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und liess 0.138 g Co nach.

0.4361 g von Salz I gab durch Kochen mit Natronlösung und Filtrierung ein Filtrat, welches durch Filtrierung in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganatlösung 0.04233 g Sauerstoff verbrauchte.

Auf dieselbe Weise verbrauchte 0.4355 g von Salz II 0.0423 g Sauerstoff.

2.233 g von einer bei 19.8° C. gesättigten Lösung verbrauchte zur Oxydation der darin anwesenden Oxalsäure 0.05894 g Sauerstoff, 0.6066 g Salz entsprechend.

Bei 19.8° C. löst daher 100 g Wasser 37.3 g Kobaltidkaliumoxalat.

Das Kobaltidammoniumoxalat ist nicht so beständig wie das Kalisalz und viel löslicher als dieses sowohl in Wasser als in Weingeist, bei der Darstellung darf man daher nur wenig Wasser benutzen. 50 g Kobaltkarbonat, 150 g Ammoniumoxalat, 50 g krySTALLisierte Oxalsäure und 200 cc Wasser werden wie bei der Kalisalzdarstellung erwärmt, gekühlt und nach Zusatz von 60 g Blei-

<sup>1</sup> Hat man eisenhaltige Präparate zur Darstellung angewendet, kann eine kleine Menge Eisen im Salz gefunden werden.



superoxyd mit 40—50 ccm Eisessig in Anteilen unter stetigem Schütteln und wiederholter Kühlung versetzt. Nach beendiger Reaktion wird 300 ccm Weingeist nach und nach unter Schütteln zugesetzt, worauf das ganze  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde unter dem Wasserhahn gekühlt wird.

Durch Filtrierung bekommt man ein Filtrat ( $F_I$ ) und einen Rest, der beim Waschen mit 30 %igem Weingeist ein zweites Filtrat ( $F_{II}$ ) liefert.  $F_I$  wird mit dem gleichen Volumen abs. Alkohol gefällt, indem man ganz wie bei der Kalisalzdarstellung arbeitet und besonders gut mit dem Spatel reibt, um das sich oft als Öltropfen ausscheidende Salz krystallinisch zu machen. Nach kurzem Stehen wird filtriert und das Salz ganz wie das Kalisalz behandelt, ebenso wird von der Mutterlauge und  $F_{II}$  ein zweites Produkt gewonnen. Die Ausbeute beträgt  $S_I$ : 85—90 g und  $S_{II}$ : 10—20 g (berechnet 153.4 g); durch Anwendung von mehr abs. Alkohol kann etwas mehr Salz gewonnen werden, lohnt sich aber nicht. Die Umkrystallisation wird ganz wie bei dem Kalisalz vorgenommen, man verwendet zur Lösung obenerwähnter Menge 50 ccm und danach 10—20 ccm Wasser, das Filtrat wird mit dem zwei- bis dreifachen Volumen abs. Alkohol gefällt etc.; man muß dabei nur erinnern, daß das Ammoniumsalz selbst in abs. Alkohol nicht unlöslich ist, und daß dieses Salz leicht Krystallwasser in gewöhnlicher Luft abgibt und daher möglichst schnell getrocknet werden muß. Die Ausbeute beträgt 75—80 g als Hauptprodukt und 5—10 g als zweites Produkt.

Was die Reinheit des Salzes betrifft, gilt ganz was von dem Kalisalz gesagt ist. Die Analyse eines einmal umkrystallisierten Präparates gab folgendes Resultat:

Berechnet:			Gefunden:
Co	59	13.69 %	13.66 %
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	54	12.53 %	12.51 %
(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	264	61.25 %	60.92 %
(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	54	12.53 %	—
	431	100.00 %	

2.0184 g gab beim Glühen im Wasserstoffstrom bis zum konstanten Gewicht 0.2757 g Co.

0.7515 g gab bei Destillation mit Natronlösung eine Ammoniakmenge, 0.2559 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsprechend.

0.6608 g gab durch Kochen mit Natronlösung und Filtrierung ein Filtrat, welches durch Titrierung in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganatlösung 0.07319 g Sauerstoff verbrauchte.

1.055 g von einer bei 20.8° C. gesättigten Lösung verbrauchte zur Oxydation der darin anwesenden Oxalsäure 0.07397 g Sauerstoff 0.6642 g Salz entsprechend.

Bei 20.8° C. löst daher 100 g Wasser 170 g Kobaltdammoniumoxalat.

Ich bin damit beschäftigt, die Eigenschaften dieser Salze und ihre Umsetzungen näher zu untersuchen, und zwar besonders die Einwirkung von Ammoniak unter verschiedenen Verhältnissen auf deren Lösungen.

*Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Juli 1895.*

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1895.

## Das Spektrum des Heliums.

Von

WILLIAM CROOKES.<sup>1</sup>

Die früher veröffentlichten Bestimmungen<sup>2</sup> der Wellenlängen der hauptsächlichsten Linien im Spektrum des aus Cleveit gewonnenen und nunmehr als Helium erkannten Gases, waren an der ersten vom Entdecker Prof. RAMSAY dargestellten Probe ausgeführt, die naturgemäß noch andere Gase, wie Stickstoff oder Wasserdampf, als Verunreinigungen enthielt, deren Spektrum teilweise mit dem wirklichen Heliumspektrum interferierte. Seitdem standen mir Dank der Güte des Prof. RAMSAY und J. NORMAN LOCKYER andere Proben des Gases aus verschiedenen Mineralien gewonnen und von beträchtlicher Reinheit, so weit die Verunreinigung sich wenigstens auf bekannte Beimengungen beziehen, zur Verfügung. Diese Proben wurden in verschiedenartige Röhren eingeschmolzen und durch Auspumpen verdünnt, bis sie die größte zur Beobachtung des Spektrums geeignetste Leuchtkraft zeigten. Meistenteils wurden keine inneren Elektroden angewendet, sondern das verdünnte Gas nur durch Induktion,<sup>3</sup> mittelst äußerer, an beiden Enden der Röhren aufgesetzter Metallkappen zum Leuchten gebracht. Zu photographischen Zwecken wurde ein Quarzfensterchen am Ende der Röhre angebracht, so daß das Spektrum des Gases in der Längsrichtung des Rohres photographiert werden konnte.

Meine Untersuchungen erstreckten sich besonders auf folgende fünf Proben:

1. Darstellung des Prof. RAMSAY im März d. J. aus Cleveit.
2. Darstellung des Prof. RAMSAY im Mai d. J. aus einem von Prof. HILLEBRAND übersendeten Uraninit durch Schwefelsäure dargestellt; gereinigt durch den Funkenstrom.

---

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von A. ROSENHEIM.

<sup>2</sup> *Chem. News* 71, 151.

<sup>3</sup> *Journ. of Inst. of Elect. Engineers.* 91. Teil. Band 20. Inaugural Address by the President WILLIAM CROOKES. 15. Jan. 1891.



3. Darstellung des Prof. RAMSAY im Juni d. J. aus Bröggerit.

4. Darstellung des Prof. LOCKYER im Juni d. J. durch fraktionierte Destillation aus einem von Prof. BRÖGGER übersandten Bröggerit.

5. Probe von Prof. RAMSAY. „Helium purissimum“, dargestellt aus verschiedenem Material und so weit als möglich gereinigt.

In der folgenden Tabelle sind für diese Proben die Bezeichnungen: 1. Clevëit, R., 2. Uraninit, R., 3. Bröggerit, R., 4. Bröggerit, L., gewählt. Es sind nur die stärksten und unzweifelhaft festgestellten Linien angeführt und die Wellenlängen auf die Skala von ROWLAND bezogen.

Für die Photographien wurden Platten verwendet, die in geeignete Kurven gebogen waren, um das ganze Spektrum zugleich scharf einstellen zu können. Das Funkenspektrum einer Legierung gleicher Teile von Quecksilber, Cadmium, Zink und Zinn wurde zugleich aufgenommen und verdeckte das Heliumspektrum teilweise; geeignete Linien dieser Metallspektren wurden als Normale genommen. Die Messungen wurden mit einem Mikrometer ausgeführt, das scharfe Ablesungen von 0.0001 und ungefähre von 0.00001 Zoll gestattete. Die Berechnungen wurden nach der Formel von Sir GEORGE STOCKE angestellt unter Anwendung einer neuen mir gütigst von demselben Herrn mitgeteilten Korrektur, welche die Genauigkeit der Resultate wesentlich erhöhte.

(Siehe Tabelle S. 8 u. ff.)

Einige der stärker gebrochenen Linien rühren vielleicht von der Anwesenheit von Kohlenstoffverbindungen her. Um nämlich die Photographieen auszuführen, ist eine lange Expositionszeit von einigen Stunden notwendig; das Quarzfenster muß mit einem organischen Bindemittel befestigt werden, das durch den starken Induktionsstrom allmählich zersetzt wird, und daher füllt sich der stärker gebrochene Teil des Spektrums mit Linien und Bändern, in denen die Streifen von Kohlenwasserstoffen, Kohlensäure und Cyan zu unterscheiden sind.

Manche Linien wechseln außerordentlich in ihrer Intensität, je nach den Mineralien, aus denen das Gas herrührt. Außer bei den

b = beobachtet.

Wellenlänge	Intensität	Farbe	Beobachtet in Probe					Entsprechende Linien anderer Beobachter
			1. Cleveit, R.	2. Uraninit, R.	3. Bröggerit, R.	4. Bröggerit, L.	5. Hel. pur.	
7065.5	5	rot	b	b	b	b	b	Young 7065.5 (Chromosphäre)
6678.1	8	rot	b	b	b	b	b	Thalén 6677, Lockyer 6678, Young 6678.3 (Chromosphäre)
5876.0	30	gelb	b	b	b	b	b	Die charakteristische Heliumlinie: Thalén 5875.9, Rowland 5875.98, Young 5876 (Chromosphäre)
5062.15	3							
5047.1	5	grün gelb			b	b	b	Thalén 5048
5015.9	7	grün	b	b	b	b	b	Thalén 5016, Young 5015.9 (Chromosphäre)
4931.9	3							
4922.6	10	"	b	b	b	b	b	Thalén 4922, Young 4922.3 (Chromosphäre)
4870.6	7	"		b				Young 4870.4 (Chromosphäre)
4847.3	7	"		b				Young 4848.7
4805.6	9	"		b				Young 4805.25
4764.4	2	"						Wasserstofflinie 4764.0
4735.1	10	grün blau		b				
4713.4	9	blau	b	b	b	b	b	Thalén 4713.5, Young 4713.4 (Chromosphäre)
4658.5	8	"		b				
4579.1	3	hell blau		b				Lockyer 4580 aus verschiedenen Mineralien. Ich konnte sie nicht in den Gasen vom Bröggerit finden. Wasserstofflinie bei 4580.1



4559.4	2						Young 4558.9 (Chromosphäre)
4544.1	5						LOCKYER 4522 aus verschiedenen Mineralien, Young 4522.9 (Chromosphäre), nicht vorhanden im Brögerit
4520.9	3	hellbau			b		Zusammenfallend mit dem hellen Teil des Kohlenstoffspektrums im Cy und CO <sub>2</sub>
4511.4	5	blau			b		Wasserstofflinie 4498.75
4497.8	2						Eine sehr starke Linie mit je einer schwachen an beiden Seiten zu einer Dreierheit verbunden. Young 4471.8 (Chromosphäre), LOCKYER 4471 aus Brögerit
4471.5	10	blau	b		b	b	
4435.7	9						
4437.1	1						Young 4437.2 (Chromosphäre)
4428.1	10				b		Ein zusammengehöriges Paar von Linien.
4424.0	10				b		Young 4426.6 und 4425.6 (Chromosphäre)
4399.0	10				b		LOCKYER 4398 aus Mineralien, Young 4398.9 (Chromosphäre)
4386.3	6						Young 4385.4 (Chromosphäre)
4378.8	8				b	b	Zusammengehöriges Linienpaar
4371.0	8		b				LOCKYER 4347 aus Mineralien
4348.4	10						Wahrscheinlich Doppellinie
4333.9	10		b				LOCKYER 4338 aus Mineralien
4298.7	6						Young 4298.5 (Chromosphäre)
4281.3	5				b	b	
4271.0	5						Die starke Anfangslinie des Stickstoffspektrums liegt nahe bei dieser Linie

b = beobachtet.

Wellenlänge	Intensität	Farbe	Beobachtet in Probe					Entsprechende Linien anderer Beobachter
			1. Cleveit, R.	2. Uraninit, R.	3. Brögerit, R.	4. Brögerit, L.	5. Hel. pur.	
4258.8	7		b	b	b	b	b	Young 4226.89 (Chromosphäre)
4227.1	5			b				
4198.6	9		sehr schwach	b		sehr schwach		
4189.9	9		"	b		"		
4181.5	9		"	b		"		
4178.1	1							Sehr schwache Linie. Lockyer 4177 aus verschiedenen Mineralien, Young 4179.5 (Chromosphäre)
4169.4	6						b	
4157.6	8			stark	sehr schwach	sehr schwach		
4143.9	7		stark	schwach		stark	stark	Lockyer 4145 aus Mineralien
4121.3	7			b	b	b	b	
4044.3	9		b	b				
4026.1	10		b	b		b	b	Zusammengehöriges Linienpaar. Lockyer 4026.5 aus Brögerit
4024.15	6		b	b		b	b	
4012.9	7		b	b		b	b	
4009.2	7				b		b	
3964.8	10		b			b	b	Mittellinie von drei zusammengehörigen. Hale 3964 (Chromosphäre)
3962.3	4		b	b	b	b	b	
3948.2	10		sehr schwach	sehr stark				Lockyer 3947 aus Brögerit. Ekliptische Linie bei 3948.2
3925.8	2						b	
3917.0	2						b	

3913.2	4				b	b	HALE 3913.5 (Chromosphäre)
3890.5	9	b			b	b	Zusammengehörige drei Linien. LOCKYER 3889 aus Brögerit, HALE 3888.73 (Chromosphäre). Starke Wasserstoff- linie bei 3889.15
3888.5	10	b			b	b	
3885.9	9	b			b	b	
3874.6	6						
3867.7	8				b	b	DESANDRES 3819.8 (Chromosphäre)
3819.4	10	b			b	b	
3800.6	4						
3732.5	5					b	HALE 3733.3 (Chromosphäre)
3705.4	6	b			b	b	DESANDRES 3705.9 (Chromosphäre)
3642.0	8				b		
3633.3	8					b	
3627.8	5						
3613.7	9					b	
3587.0	5					b	
3447.8	8					b	
3353.8	5					b	
3277.5	2					b	
3187.3	10					stark	Mittellinie einer Dreieit
2944.9	8				stark	b	Quecksilberlinie 2536.72
2536.5	8					b	
2479.1	4					b	
2446.4	2					b	
2419.8	2					b	

von Prof. KAYSER angeführten gelben und grünen Linien, 5876 und 5016, die in der Intensität derartig schwanken, daß sie von zwei verschiedenen Elementen herrühren, habe ich noch in vielen anderen Fällen einen ähnlichen Unterschied, je nach der Herkunft des Gases, konstatieren können.

Führt man nur die stärksten Linien von der Intensität 10, 9, 8 an, ohne Berücksichtigung derer, die sich nur in Spuren in anderen Mineralien finden, so ergibt sich für das aus dem Uraninit gewonnene Gas das Spektrum:

4735.1	4348.4
4658.5	4198.6
4428.1	4189.9
4424.0	4181.5
4399.0	4157.6
4378.8	3948.2
4371.0	3642.0

Folgende starke Linien finden sich in allen Gasproben:

7065.5	4258.8
6678.1	4012.9
5876.0	3962.3
5015.9	3890.5
4922.6	3888.5
4713.4	3885.9
4471.5	3819.4
4386.3	3705.4

Die Anordnung der Linien in obiger Tabelle kann möglicherweise noch einer Korrektur unterzogen werden. Die Intensitäten der Linien sind nach Photographieen festgestellt worden, die sehr verschieden lange exponiert wurden; bisweilen sehr lange, um auch lichtschwache Linien auf die Platte zu bringen, bisweilen nur kurze Zeit, um die Struktur der starken Linien zu beobachten. Da sich aus diesem Umstande natürlich eine Schwankung der relativen Intensität ergibt, so muß man Kritik üben, ob z. B. eine Linie die Intensität 7 oder 8 hat. Da nun in obiger Tabelle die Linien mit Intensitäten unter 8 nicht aufgeführt sind, so mag, wohl durch andere Photographieen mit andersartiger Intensitätsmessung die obige Anordnung in etwas geändert werden.

Die folgende Tabelle bringt die Linien, die wahrscheinlich mit den in der Chromosphäre und den Protuberanzen entdeckten identisch sind.



Wellenlänge im Heliumspektrum	Intensität	Wellenlänge in der Chromosphäre <sup>1</sup> Rowland's Skala
7065.5	10	7065.5
6678.1	10	6678.3
5876.0	30	5876.0
5015.6	6	5015.9
4922.6	10	4922.3
4870.6	7	4870.4
4847.3	7	4848.7
4805.6	9	4805.25
4713.4	9	4713.3
4559.4	2	4558.9
4520.9	3	4522.9
4471.5	10	4471.8
4437.1	1	4437.2
4428.1	10	4426.6
4424.0	10	4425.6
4399.0	10	4398.9
4386.3	6	4385.4
4298.7	6	4298.5
4227.1	5	4226.89
4178.1	1	4179.5
3964.8	10	3964.0 H. <sup>2</sup>
3948.2	10	3945.2 H.
3913.2	4	3913.5 H.
3888.5	10	3888.73 H.
3819.4	10	3819.8 D.
3732.5	5	3733.3
3705.4	6	3705.9 D.

<sup>1</sup> *A Treatise on Astronomical Spectroscopy* by Dr. J. SCHREINER, translated by C. B. FROST. Boston 1894.

<sup>2</sup> Die Linien, deren Wellenlängen die Buchstaben D und H zugesetzt sind, sind durch Photographieen in dem Spektrum der Chromosphäre von DESLANDRES und HALE entdeckt. Ihre Photographieen gehen nicht über die Wellenlänge 3630 hinaus. Professor LOCKYER (*Roy. Soc. Proceed.* 58, 116) hat schon vierzehn Übereinstimmungen zwischen den Wellenlängen von Linien im terrestrischen Helium und solchen in der Chromosphäre, Eklipse oder in Sternspektren festgestellt.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. September 1895.



## Experimentelle Untersuchung über das Atomgewichtsverhältnis zwischen Sauerstoff und Wasserstoff.

Von

JULIUS THOMSEN.

Mit 3 Figuren im Text.

Die quantitative Zusammensetzung des Wassers ist schon oft Gegenstand der Untersuchung gewesen, und zwar sind wesentlich zwei Wege zur Beantwortung dieser Frage verfolgt worden: einerseits die Reduktion von Kupferoxyd durch gasförmigen Wasserstoff, wodurch der Sauerstoffgehalt des Wassers bestimmt wird, — andererseits Bestimmung der spez. Gewichte der beiden Gase und das Volumenverhältnis, in welchen sie Wasser bilden. Der erste Weg, welcher schon von BERZELIUS benutzt wurde, ist später von DUMAS, ERDMANN und MARCHAND, sowie auch in der späteren Zeit von KEISER verfolgt worden, und die Resultate dieser Forscher geben das Verhältnis der Atomgewichte des Sauerstoffes und des Wasserstoffes etwa 15.96 : 1. Andere Untersuchungen nach derselben Methode von NOYES, DITTMAR und HENDERSON und LEDUC haben Resultate gegeben, die um 15.88 herumliegen; den niedrigsten Wert fanden DITTMAR und HENDERSON, nämlich 15.867. Nach der zweiten Methode sind Untersuchungen von COOKE und RICHARD, RAYLEIGH, SCOTT und MORLEY durchgeführt, die Resultate derselben liegen um 15.88 herum, schliessen sich demnach sehr nahe den letztbesprochenen an. Die schwache Seite der ersten Methode ist bekanntlich einerseits, daß nur der eine Bestandteil, und zwar der grössere, bestimmt wird, was auf das Verhältnis der beiden Bestandteile einen grossen Einfluß ausüben kann, andererseits, daß einer Occlusion von Gasen im Kupferoxyd kaum zu entgehen ist. Bei der zweiten Methode werden wohl beide Bestandteile gewogen, aber sowohl die Bestimmung der Dichte des Wasserstoffes als auch diejenige des Volumenverhältnisses, in welchem die beiden Gase sich verbinden, sind mit grossen Schwierigkeiten verbunden.

Ich versuchte deshalb vor einigen Jahren die Frage auf indirektem Wege zu lösen, indem ich das Gewichtsverhältnis, in welchem Ammoniak und Chlorwasserstoff sich vereinigen, zu bestimmen versuchte. Die Untersuchung führte zu einem 16:1 sehr nahe liegenden Verhältnisse der Bestandteile des Wassers. Die Methode hat aber den Nachteil, teils, daß die Berechnung auf den Atomgewichten des Chlors und des Stickstoffes fußt, teils, daß es nicht möglich ist, die Absorption von atmosphärischer Luft in den Lösungen zu umgehen, und endlich, daß sie eine völlige Trockenheit der Gase voraussetzt. Der Mangel an Übereinstimmung des Resultats mit den oben besprochenen Resultaten der neueren Untersuchungen veranlaßte mich, die Lösung der Frage auf eine andere und direkte Weise zu versuchen.

Ich stellte mir die Aufgabe, beide Bestandteile des Wassers dem Gewichte nach zu bestimmen, und zwar in der Weise, daß keine Messung oder Wägung der Bestandteile im gasförmigen Zustande erforderlich wurde. Zu diesem Zwecke wurde in einem dazu besonders konstruierten Apparate ein bekanntes Gewicht metallisches Aluminium in starker Kalilösung gelöst, wodurch sich Wasserstoff entwickelt. In der einen Reihe von Versuchen war der Apparat so gebildet, daß der Wasserstoff getrocknet aus demselben austrat; der Gewichtsverlust des Apparats nach vollendeter Reaktion giebt dann das Gewicht des entbundenen Wasserstoffes. In der zweiten Reihe von Versuchen wurde der Entwicklungsapparat mit einem kleinen Verbrennungsraum verbunden, so daß der Wasserstoff sofort durch eintretenden gasförmigen Sauerstoff verbrannt wurde; die Zunahme an Gewicht nach vollendeter Reaktion giebt dann das Gewicht Sauerstoff, welches dem entbundenen Wasserstoff entspricht. Das Verhältnis dieser beiden Gewichtsänderungen, auf eine Gewichtseinheit Aluminium reduziert, giebt das Verhältnis der beiden Bestandteile des Wassers.

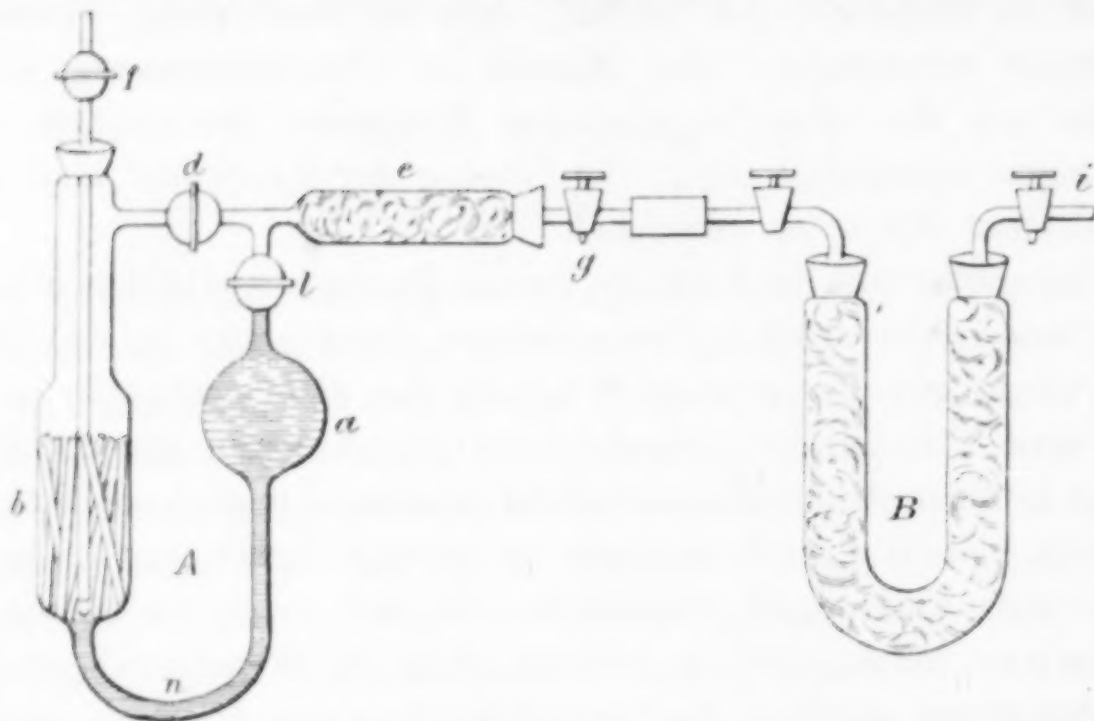
Für diesen Zweck ist es nicht notwendig, absolut reines Aluminium anzuwenden, wenn nur Metall derselben Reinheit für alle Versuche benutzt wird; denn das Gewicht des entwickelten Wasserstoffes wird dann dem Gewichte des gelösten Metalls proportional. Die Versuche wurden in großer Anzahl durchgeführt, so daß gegen 300 g Aluminium gelöst wurden. Ich gebe unten im Abschnitt A eine genaue Beschreibung der Methode und der Apparate, sowie die Hauptresultate der Versuche, und in dem Abschnitt B die speziellen experimentellen Daten und ihre Berechnung.

**A. Beschreibung der experimentellen Methode mit Angabe des durch dieselbe gefundenen Resultats.**

1. Bestimmung des Wasserstoffgewichtes, welches durch Lösung einer Gewichtseinheit Aluminium in wässriger Kalilösung entbunden wird.

Der für diesen Teil der Untersuchung benutzte Apparat ist in Fig. 1 abgebildet. *A* ist der gläserne Entwicklungsapparat, in

Fig. 1.



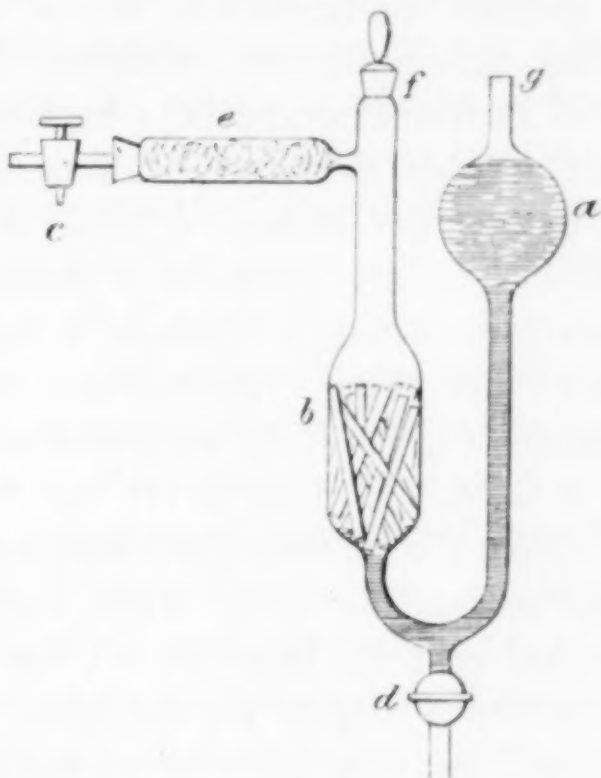
$\frac{1}{5}$  natürlicher Gröfse.

welchem die Reaktion von Aluminium auf Kalilauge stattfindet, *B* die Trockenröhre. *A* hat zwei Behälter; der kugelförmige (*a*) ist vor Beginn der Reaktion mit Kalihydratlösung gefüllt, in der Stärke von 2 Teilen Kalihydrat auf 3 Teile Wasser; in dem cylinderischen Behälter *b* ist dagegen das Aluminium enthalten; dasselbe ist plattenförmig in der Gröfse von ca. 1 cm Breite und 7 cm Länge. Vor Beginn des Versuches ist der Hahn *l* geschlossen, und die Kalilösung füllt den ganzen Behälter *a* aus, sowie auch die untere Röhre bis gegen 1 cm unterhalb des Behälters *b*. Wenn der Hahn *l* geöffnet wird, fließt die Kalilösung von *a* in *b* hinein, und die Reaktion beginnt. Der sich entwickelnde Wasserstoff geht dann durch den Hahn *d* und die Röhre *e*, welche mit wasserfreiem, feingeschlagenem und gesiebttem Chlorcalcium gefüllt ist, zur Trockenröhre *B*, welche Phosphorsäureanhydrid auf Bimsteinkörner verteilt, enthält; tatsächlich hatte der Apparat zwei solcher Röhren, die zweite wesentlich nur als Kontrolle für die völlige Absorption des Wasserdampfes.



Vor Beginn der Reaktion, und ehe das Gewicht der beiden Apparate bestimmt wird, muß der ganze Apparat mit reinem Wasserstoff gefüllt werden; dieses geschieht mittels eines Entwicklungsapparats von ähnlicher, aber einfacherer Konstruktion als *A*; derselbe ist in Fig. 2 abgebildet. Die Behälter *a*, *b* und *e* haben die-

Fig. 2.



$\frac{1}{6}$  natürlicher Gröfse.

selbe Bestimmung wie die entsprechenden in *A* (Fig. 1). Der Behälter *a* ist hier offen und wird mit Kalilauge durch die Öffnung *g* beschickt; der Inhalt desselben ist etwa 100 ccm. Der Behälter *b*, ebenfalls ca. 100 ccm, wird durch die mit eingeschliffenem Stöpsel verschließbare Öffnung *f* mit Aluminiumstreifen gefüllt; mit ca. 25 g Metall beschickt, kann der Apparat ca. 30 l Wasserstoff entwickeln, was für etwa 15 Versuche mit dem Apparate ausreicht. Wenn die atmosphärische Luft aus diesem Apparat verdrängt worden ist, wird der Hahn *c* geschlossen, die Kalilösung wird dann in den Behälter *a* aufsteigen, die Wasserstoffentwicklung hört auf, und der Apparat ist dann stets bereit für die beabsichtigte Anwendung; wenn die Kalilösung nach und nach gesättigt wird, kann man einen Teil derselben durch den Hahn *d* entleeren und dann durch *g* nachfüllen, ohne daß atmosphärische Luft in den Apparat hineindringt. Bei der Benutzung des Apparats ist darauf zu achten, daß die bei der Reaktion sich entwickelnde Wärmemenge sehr beträchtlich ist, und

dafs es demnach notwendig ist, den Apparat, wenn die Entwicklung die gewünschte Schnelligkeit erreicht hat, teilweise in einen Behälter mit Wasser von ca.  $25-30^{\circ}$  hineinzutauchen; alsdann geht die Entwicklung stundenweise mit sehr geregelter Geschwindigkeit.

Die Vorbereitungen für den Versuch beginnen mit Füllung des Behälters *a* (Fig. 1) mit Kalilauge. Zu diesem Zweck wird der Hahn *d* geschlossen, *l* und *g* geöffnet und der Hahn *f* entfernt; durch die Öffnung *f* wird alsdann die Kalilösung durch einen Trichter mit langem Rohr langsam hineingelassen, während gleichzeitig durch Aussaugen bei *g* eine Luftverdünnung in *a* hervorgebracht wird, so dafs die Flüssigkeit in den Behälter *a* hineintritt; man erreicht durch Regulierung mittels des Hahnes *l*, dafs die Flüssigkeit, je nach dem sie zufließt, in den Behälter *a* hinaufsteigt, ohne die Wände des Behälters *b* zu benetzen. Sobald *a* ganz mit Lauge gefüllt worden ist, wird der Hahn *l* geschlossen und dann noch so viel Kalilauge hinzugelassen, bis diese im Rohre *n* etwa 1 cm unterhalb des Behälters *b* steht. Alsdann wird das vorher abgewogene Aluminium, 7—8 g, durch die Öffnung *f* hineingelassen; die Breite der Metallschnitte ist gröfser als die lichte Weite der Röhre *n* und sie stellen sich deshalb aufrecht im Behälter *b*. Nun wird die Öffnung *f* durch den eingeschliffenen Stöpsel verschlossen; in diesem ist der Hahn *f* angebracht und derselbe nach unten mit einem engen Rohr verlängert, welches, wie die Figur zeigt, bis zum unteren Ende des Behälters *b* hineinführt; Zweck desselben wird gleich erläutert werden.

Aus dem Apparat *A* soll nun die atmosphärische Luft verdrängt werden; die Röhre *B* ist schon mit Wasserstoff seit dem vorhergehenden Versuche gefüllt. Man verbindet deshalb den Wasserstoffentwicklungsapparat (Fig. 2) mit *A*, indem man den Hahn *e* des ersten mit dem Hahn *g* des letzteren verbindet. Man öffnet nun den Hahn *e* des Wasserstoffapparates und die Hähne *g*, *d* und *f* des Apparates *A*; der sich entwickelnde Wasserstoff folgt dann dem Weg durch *g*, *e* und *d* des Apparates *A*, tritt oben in den Behälter *b* hinein und entweicht, die atmosphärische Luft verdrängend, durch die im unteren Teile des Behälters *b* mündende Röhre des Hahnes *f*. Da das Luftvolum des gefüllten Apparates nur ca. 90 ccm beträgt, ist die Verdrängung der atmosphärischen Luft schon so vollständig, wenn 1 l Wasserstoff den Apparat durchdrungen hat, dafs keine fernere Änderung des Gewichtes desselben beobachtet wird (selbstverständlich mit Rücksichtnahme auf die ge-



ringe Menge stets fortgehender Wasserdämpfe). Thatsächlich wurde stets ca. 1.5 l Wasserstoff benutzt; die Geschwindigkeit der Luftbewegung, sowie das durchgeströmte Volumen Wasserstoff wird beobachtet, indem ein am Hahne *f* angebrachtes Kautschukrohr die Luft zum Melsapparat führt. Nachdem der Apparat mit Wasserstoff gefüllt worden ist, werden die Hähne *f* und *g* geschlossen und die Apparate *A* und *B* einzeln oder gemeinschaftlich gewogen; die Waage befindet sich im Arbeitsraume, dessen Temperatur konstant gehalten wird; Temperatur und Luftdruck werden notiert.

Wenn alsdann die beiden Apparate *A* und *B* miteinander verbunden sind, wird der Hahn *l* (Fig. 1) geöffnet, und die Kalilösung geht dann aus dem Behälter *a* in *b* über, wo die Reaktion stattfindet und das Aluminium sich unter Wasserstoffentwicklung löst. Der Apparat *A* wird nun in ein Gefäß mit destilliertem Wasser von 25—30° bis 1—2 cm unterhalb der reagierenden Flüssigkeit eingetaucht; dadurch wird die sich entwickelnde Wärme abgeleitet, und der Prozeß verläuft völlig regelmäfsig. Mittels einer an dem Trockenapparate befestigten Kautschukröhre wird der sich entwickelnde Wasserstoff über Wasser aufgefangen, um die Geschwindigkeit der Reaktion kontrollieren und regulieren zu können. Ich habe mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 l Wasserstoff pro Stunde gearbeitet, so dafs die Reaktion nach etwa 4 Stunden beendet ist. Wenn fast alles Metall gelöst ist, entfernt man den Wasserbehälter; die Temperatur steigt in *b* und der letzte Rest des Metalls löst sich schnell. Vor dem Ende der vollen Lösung schließt man den Hahn *i* des Trockenapparates, so dafs ein Überdruck im Apparat entsteht; wenn dann die Lösung beendet ist, und der Apparat *A* durch destilliertes Wasser auf die gewünschte Temperatur abgekühlt worden ist, wird der Hahn wieder geöffnet und dadurch der nach der Abkühlung sich noch vorfindende Überschufs von Wasserstoff entfernt. Sämtliche Hähne werden alsdann geschlossen, die beiden Apparate von einander getrennt und später gewogen; sie sind jetzt in demselben Zustand wie vor dem Versuche, d. h. mit Wasserstoff unter dem atmosphärischen Luftdruck und der Zimmertemperatur gefüllt. Da der ganze Inhalt der Apparate an Wasserstoff nur etwa 0.016 g beträgt, übt ein geringer Unterschied im Luftdruck und in der Temperatur beim Beginn und Schlufs des Versuches einen fast verschwindenden Einflufs auf das Gewicht des Inhalts derselben. Der Apparat *A* hat selbstverständlich an Gewicht verloren, während dasjenige des Trockenapparates *B* um einige Milligramm gestiegen ist;

der Unterschied der beiden Gewichtsänderungen giebt das Gewicht des entbundenen Wasserstoffes. Bezüglich der genauen Bestimmung des Gewichtes und dessen Reduktion auf den luftleeren Raum vergleiche die experimentellen Beilagen am Schluss dieser Abhandlung.

Da die Gewichtsänderung durch die Entwicklung des Wasserstoffes nur ganz gering ist — sie liegt in der Mehrzahl der durchgeführten Versuche zwischen 0.75 und 0.88 g für jeden Versuch —, und da deshalb die Genauigkeit der einzelnen Versuche nicht gröfser als ein pro mille geschätzt werden kann, war es notwendig, eine grofse Anzahl von Versuchen durchzuführen. Im ganzen wurden deshalb in 21 Versuchen das Gewichtsverhältnis zwischen dem des benutzten Aluminiums und des entbundenen Wasserstoffes bestimmt. Das Gewicht des Aluminiums war in den 21 Versuchen zusammen 162.3705 g und dasjenige des entwickelten Wasserstoffes 18.1778 g, beide Gewichte für Wägung im luftleeren Raum berechnet. Das Volumen des Wasserstoffes war demnach etwa 200 l. Auf dem Gewichte des Aluminiums und des Wasserstoffes folgt das einer Gewichtseinheit Aluminium entsprechende Gewicht Wasserstoff, nämlich

$$\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Aluminium}} = \frac{18.1778}{162.3705} = 0.11190_2 \pm 0.000015.$$

Dieser Wert bezieht sich selbstverständlich auf das für sämtliche Versuche benutzte Aluminium und kann nicht unmittelbar zu einer Berechnung des Atomgewichtes des Aluminiums benutzt werden; denn erstens ändert sich das Volumen der Kalilösung um ein geringes durch die Lösung von Aluminium in derselben und zweitens war das benutzte Metall nicht chemisch rein, was wohl für eine Berechnung des Atomgewichtes desselben zu beachten ist, aber für den vorliegenden Zweck völlig einflusslos ist.

Der erste Fundamentalwert der vorliegenden Untersuchung ist nun, dafs für jedes Gramm des benutzten Aluminiums, welches in der besprochenen Art gelöst wird, sich 0.11190 g Wasserstoff entbinden. Die folgenden Teile der Untersuchung haben nun den Zweck, das Gewicht des Sauerstoffes zu bestimmen, welches sich mit diesem Gewichte Wasserstoff verbindet.

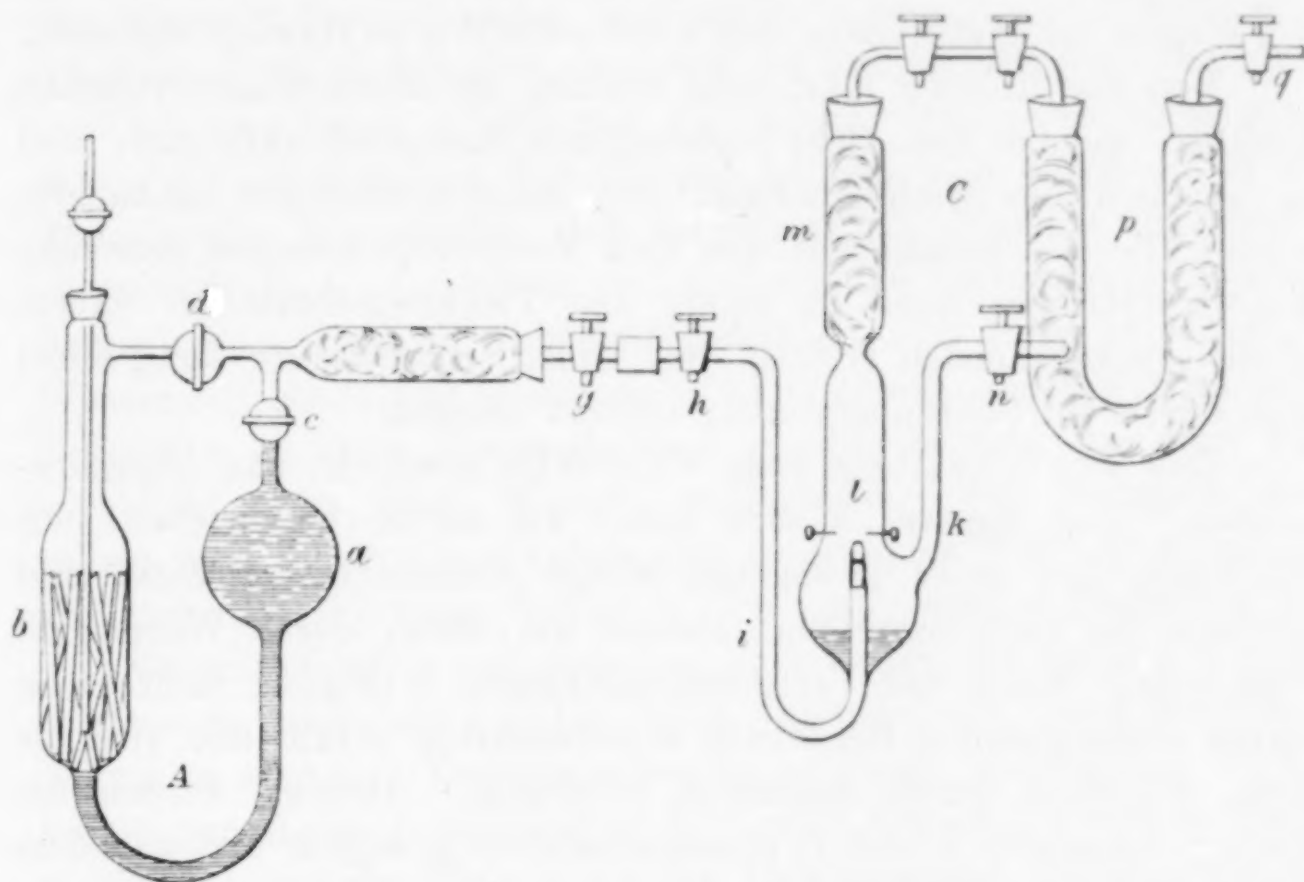
## 2. Bestimmung des Sauerstoffgewichtes, welches zur Verbrennung des durch Auflösen einer Gewichtseinheit Aluminium in Kalilösung sich entwickelnden Wasserstoffes erforderlich ist.

Zur Bestimmung des Gewichtsverhältnisses zwischen Aluminium und Sauerstoff dient ebenfalls der schon beschriebene Apparat A (Fig. 1), nur wird derselbe nicht mit der Trocknenröhre B verbun-



den, sondern direkt mit einem kleinen Glasgefäß, in welchem der sich entwickelnde Wasserstoff durch hinzugeführten Sauerstoff zu Wasser verbrannt wird. Derselbe ist in Fig. 3 abgebildet. In den

Fig. 3.



$\frac{1}{3}$  natürlicher Gröfse.

unteren Teil desselben münden zwei kapillare Glasröhren, *i* und *k*, jede mit Hähnen verschließbar; durch die Röhre *i* tritt der Wasserstoff direkt aus dem Entwicklungsapparate *A* hinein, durch *k* aber der Sauerstoff, welcher vorher durch Röhren mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet worden ist. Die Verbrennung des Wasserstoffes geschieht dann in *l*; die Röhre *i* endet hier als eine enge, dünnwandige eingeschmolzene Platinröhre, die als Brennöffnung dient; das Anzünden geschieht durch Induktionsfunken, deren Strom seitwärts durchgeführt wird. Die Röhre *l m* ist in der Mitte verengt, die Öffnung mit Glaswolle ausgefüllt und oberhalb derselben im Teile *m* befindet sich feingekörntes und gesiebttes wasserfreies Chlorcalcium. An *m* schließt sich endlich eine U-förmige Röhre *p* mit Phosphorsäureanhydrid. Während der Verbrennung ist der Verbrennungsapparat bis zur verengten Stelle in destilliertes Wasser eingetaucht, dessen Temperatur durch reines Eis auf gegen Null Grad abgekühlt wird. Das sich bildende Wasser verdichtet sich fast vollständig in *l* und sammelt sich in der unteren kugelförmigen Er-

weiterung, welche etwa 30 g Wasser fassen kann und für drei auf einander folgende Versuche hinreicht. Durch den kleinen Überschufs von nicht verbranntem Sauerstoff wird eine geringe Menge Wasserdampf der Röhre *m* zugeführt, wo die Absorption so vollständig ist, daß die Röhre *p* in jedem Versuche, in welchem 7 bis 8 g Wasser gebildet werden, nur 0.002—0.003 g an Gewicht zunimmt.

Von der Röhre *q* führt eine Leitung zu einem MARIOTTE'schen Gefäße, welches den nicht verbrauchten Sauerstoff aufnimmt, und in welchem die Hinlänglichkeit des Sauerstoffstromes beobachtet wird. Die Geschwindigkeit des zum Verbrennungsraume gehenden Sauerstoffstromes kann in einem den Trockenröhren des Sauerstoffes vorangehenden Gefäße mit konz. Schwefelsäure kontrolliert und durch ein Schraubenventil reguliert werden.

Die Vorbereitung zum Versuche geschieht nun folgendermaßen: Der Apparat *A* wird ganz, wie vorher beschrieben, mit Kalilauge und einer gewogenen Menge Aluminium beschickt und alsdann die Luft desselben, ebenso wie oben, durch Wasserstoff verdrängt. Wenn der Verbrennungsapparat *C* (Fig. 3) nicht schon durch vorhergehende Benutzung mit Sauerstoff gefüllt ist, wird die Luft desselben durch Sauerstoff verdrängt. Alsdann werden die beiden Apparate *A* und *C* gemeinschaftlich gewogen, und nachdem das Gewicht durch wiederholte Wägungen festgestellt ist, werden die Apparate mit einander verbunden, d. h. *g* mit *h*; ferner wird die Mündung *n* mit dem Trockenapparat des Sauerstoffes und *q* mit dem MARIOTTE'schen Gefäße verbunden.

Der Versuch wird folgendermaßen durchgeführt: Nachdem alle Teile des Apparates verbunden sind, öffnet man für den Sauerstoffstrom und dann sämtliche Hähne des Apparates *C* und den Hahn *d* des Apparates *A*; wenn der Sauerstoffstrom reguliert worden ist, läßt man den Induktionsfunken spielen. Alsdann öffnet man den Hahn *e*; die Kalilauge fließt zum Aluminium über und die Reaktion beginnt. Schließlic wird der Hahn *g* geöffnet; der sich entwickelnde Wasserstoff geht dann zum Verbrennungsraum und wird vom Induktionsfunken angezündet. Der Induktionsfunken wird dann unterbrochen, der Verbrennungsapparat bis zur Höhe der verengten Stelle der Röhre *lm* in Eiswasser und ebenfalls der Apparat *A* in destilliertes, auf 30° erwärmtes Wasser eingetaucht. Nach einigen Minuten hat die Entwicklung des Wasserstoffes die zweckmäßige Stärke erreicht; man reguliert nun den Sauerstoffstrom so, daß nur ein geringer Überschufs desselben sich in dem MARIOTTE'schen Ge-



fäße kundgiebt. Einmal reguliert, hält sich die Entwicklung fast konstant im Laufe der etwa 3 Stunden, in welchen sie fort dauert; selbstverständlich muß das Eis des Eiswassers nach und nach erneuert werden.

Gegen Ende des Versuches vermindert sich die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung; man entfernt dann den den Apparat *A* umgebenden Wasserbehälter, wodurch die Temperatur der Flüssigkeit des Behälters *b* sich erhöht und die Entwicklung beschleunigt wird. Wenn die Entwicklung fast beendet ist, was sich durch die in die dünnwandige Platinaröhre sich zurückziehende Flamme kund giebt, wird der Hahn *h* geschlossen und dadurch die Verbrennung beendet. Nun wird der Apparat *A* abgekühlt, und der sich ferner entwickelnde Wasserstoff gasförmig gesammelt. Zu diesem Zwecke wird eine Glasröhre an dem Dreiwegbahn *g* angebracht und das sich entwickelnde Gas über Wasser aufgefangen; das Volumen desselben wird durch das Gewicht des verdrängten Wassers gemessen; das reduzierte Volumen betrug in den verschiedenen Versuchen von 12—60 ccm, folglich nur einen geringen Anteil der ganzen Wasserstoffmenge, welche etwa 10 l in jedem Versuche war. Nach beendetem Versuche wird der Verbrennungsapparat durch destilliertes Wasser von angemessener Temperatur unter fortwährendem schwachen Sauerstoffstrom auf die Temperatur der Luft gebracht, und alsdann die Hähne desselben verschlossen. Der Apparat *C* ist nun in demselben Zustande als vor dem Versuche, d. h. mit Sauerstoff gefüllt. Man läßt ferner den Entwicklungsapparat mit geschlossenen Hähnen die Nacht über stehen, entfernt dann den sich zeigenden Überdruck des Wasserstoffes durch den Hahn *g* und notiert das dadurch entweichende Volumen Wasserstoff. Der Entwicklungsapparat *A* ist nun ebenfalls in demselben Zustande wie beim Anfange des Versuches, d. h. mit Wasserstoff gefüllt, bei der Temperatur und des Druckes der Luft. Unter Beobachtung der Temperatur und dem Luftdrucke werden nun die beiden Teile des ganzen Apparates gemeinschaftlich und wiederholt gewogen; die Gewichtsänderung giebt das dem benutzten Gewichte Aluminium entsprechende Gewicht Sauerstoff, selbstverständlich nach Durchführung der nötigen Korrekturen, worüber im nächsten Abschnitte berichtet wird.

In elf solchen Versuchen wurden zusammen 86.9358 g Aluminium in Kalilauge gelöst; das Gewicht des aufgenommenen Sauerstoffes betrug 76.7786 g, das Volumen des gasförmig gemessenen Wasserstoffes war 0.4096 l, und das Resultat auf den luftleeren Raum

reduziert (siehe unten) wird dann  $\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.88787 \pm 0.000018$ .

Dieses ist demnach der zweite Hauptwert der experimentellen Untersuchung zur Feststellung der Zusammensetzung des Wassers.

### 3. Das Resultat der Untersuchung.

Die experimentelle Untersuchung hat demnach folgende Resultate gegeben, bezüglich deren Berechnung aus den experimentellen Daten ich auf den nächsten Abschnitt verweise, nämlich:

$$\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.11190 \pm 0.000015,$$

$$\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.88787 \pm 0.000018,$$

d. h. wenn in dem beschriebenen Apparate 1 g des benutzten Aluminiums in konz. Kalilauge gelöst wird, werden 0.11190 g Wasserstoff gasförmig entwickelt. Ferner, wenn der sich in dieser Weise entwickelnde Wasserstoff durch Sauerstoff zu Wasser verbindet, werden 0.88787 g Sauerstoff gebunden. Das Verhältnis dieser beiden Werte giebt alsdann die quantitative Zusammensetzung des Wassers, auf den luftleeren Raum berechnet, gleich

$$\frac{\text{O}}{\text{H}_2} = \frac{0.88787}{0.11190} = 7.9345 \pm 0.0011,$$

folglich das Atomgewicht des Sauerstoffes auf dasjenige des Wasserstoffes als Einheit bezogen:

$$\text{H} : \text{O} = 1 : 15.8690 \pm 0.0022.$$

Dieses Resultat stimmt gut mit den neueren Untersuchungen überein, in welchen das gesuchte Gewichtsverhältnis aus der Dichte der gasförmigen Bestandteile und dem Volumenverhältnisse der sich verbindenden Gase abgeleitet wurde; so fand

COOKE und RICHARD	1 : 15.869	} 15.870.
RAYLEIGH und SCOTT	1 : 15.862	
MORLEY	1 : 15.879	

Auch die Untersuchungen über die Gewichtsverhältnisse bei der Oxydation des Wasserstoffes durch Kupferoxyd nähern sich dem gefundenen Werte, so fanden

NOYES	1 : 15.886	} 15.878.
DITTMAR und HENDERSON	1 : 15.867	
LEDUC	1 : 15.881	

Der Unterschied zwischen diesen Zahlen ist nur gering. Wahrscheinlich ist der letzte Mittelwert 15.878 noch etwas zu hoch; denn die nach derselben Methode durchgeführten älteren Unter-

suchungen von DUMAS, ERDMANN und MARCHAND sowie auch KEISER (1888) geben einen noch höheren Mittelwert: 15.964.

Die Übereinstimmung des von mir gefundenen Verhältnisses 15.869 mit dem Mittelwert der nach der ersten Methode gewonnenen Resultate ist beachtenswert, da die Untersuchungen nach ganz verschiedenen Methoden durchgeführt sind. Bei meiner Methode wird Wägung und Messung großer Luftvolumina ganz umgangen, und es ist deshalb wohl wahrscheinlich, daß das von mir bestimmte Verhalten

$$\text{H} : \text{O} = 1 : 15.8690 \pm 0.0022$$

der Wahrheit am nächsten liegt, und daß die Unsicherheit sich nicht über die 4. Decimale hinaus erstreckt.

### B. Experimentelle Daten.

#### 1. Zur Bestimmung des Gewichtes des durch Lösung einer Gewichtseinheit Aluminium in Kalilauge sich entwickelnden Wasserstoffes.

Das Gewicht der benutzten Kalilauge war für jeden Versuch etwa 60 g; die Konzentration derselben 2 Teile Kalihydrat auf 3 Teile Wasser. Das Gewicht des für jeden Versuch benutzten Aluminiums war 7—10 g. Da das Gewicht des sich entwickelnden Wasserstoffes in jedem Versuche nur etwa 0.85 g betrug, wurden im ganzen 21 solcher Versuche durchgeführt, um die unvermeidlichen Unterschiede möglichst auszugleichen. In der unten folgenden Tabelle sind die Gewichte von Aluminium und Wasserstoff in jedem Versuche gegeben; das Gewicht des letzteren folgt, wie schon besprochen, aus dem Gewichte des Entwicklungsapparates vor und nach der Reaktion, selbstverständlich nachdem dieselben auf gleiche Temperatur und gleichen Druck reduziert waren.

Die Berechnung der Gewichte für Wägung in der Luftleere wurden in bekannter Art durchgeführt. Wenn  $a$  das Gewicht des mit Messinggewichten gewogenen Aluminiums bezeichnet,  $s$  und  $s_1$  das spez. Gewicht von Aluminium und Messing (bezugsweise 2.67 und 8.5), und ferner  $l$  das Gewicht eines Kubikcentimeters Luft bei der Temperatur und dem Drucke der Wägung (ca. 0.00120 g), so wird das Gewicht für Wägung in der Luftleere

$$a_0 = a \left( 1 + \frac{l}{s} - \frac{l}{s_1} \right),$$

und mit Benutzung der angegebenen Konstanten folgt dann

$$a_0 = 1.00031 \cdot a.$$



Um das Gewicht des Wasserstoffes auf Wägung in der Luftleere zu reduzieren, ist zu beachten, daß dasselbe als Unterschied zwischen dem Gewichte desselben geschlossenen Apparates vor und nach der Reaktion hervortritt, wodurch der Einfluß der Luft auf den Gewichtsunterschied verschwindet; die Reduktionsformel wird deshalb

$$b_0 = b \left( 1 - \frac{t}{s_1} \right)$$

oder mit Benutzung der obigen Konstanten

$$b_0 = (1 - 0.00014) b.$$

Das wahre Verhältnis zwischen den Gewichten des Wasserstoffes und des Aluminiums wird dann

$$\frac{b_0}{a_0} = \frac{b (1 - 0.00014)}{a \cdot 1.00031} = 0.99955 \frac{b}{a}.$$

In der folgenden Tabelle enthält nun die erste Spalte das Gewicht des Aluminiums, die zweite dasjenige des Wasserstoffes und die dritte das Verhältnis dieser beiden Werte auf den luftleeren Raum reduziert.

$a$ Aluminium g	$b$ Wasserstoff g	$0.99955 \frac{b}{a}$
5.8632	0.6558	0.11180
7.4249	0.8302	0.11175
7.0203	0.7862	0.11194
7.1692	0.8037	0.11205
7.1217	0.7972	0.11189
7.1485	0.8010	0.11200
7.9498	0.8903	0.11194
7.4275	0.8305	0.11175
7.4140	0.8300	0.11190
7.5256	0.8419	0.11182
7.6134	0.8534	0.11204
7.6649	0.8590	0.11202
7.8186	0.8764	0.11204
7.6088	0.8510	0.11179
7.6434	0.8548	0.11178
7.4645	0.8365	0.11202
7.8692	0.8808	0.11188
7.8946	0.8835	0.11186
7.8190	0.8749	0.11185
10.5024	1.1759	0.11190
10.4070	1.1648	0.11187
162.3705	18.1778	0.11190 <sub>2</sub>

In diesen 21 Versuchen sind demnach 162.3705 g Aluminium in Kalilösung gelöst worden und dadurch 18.1778 g oder etwa 200 l Wasserstoff entwickelt. Der mittlere Wert des Verhältnisses wird

$$0.99955 \frac{18.1778}{162.3705} = 0.11190_2;$$

die größte Abweichung von diesem Wert ist  $\pm 0.00015$ ; aber bei der großen Anzahl von Versuchen wird der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes nur gering, nämlich

$$\pm 0.67 \sqrt{\frac{\sum e^2}{20.21}} = \pm 0.000015,$$

und so wird dann das Resultat dieses Teiles der Untersuchung:

$$\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.11190_2 \pm 0.000015.$$

## 2. Zur Bestimmung des zur Verbrennung des durch Lösung einer Gewichtseinheit Aluminium in Kalilauge sich entwickelnden Wasserstoffes erforderlichen Gewichtes Sauerstoff.

Wie schon oben mitgeteilt, wurde der Versuch in der Weise durchgeführt, daß der Entwicklungsapparat mit dem Verbrennungsapparat verbunden wird, so daß der sich entwickelnde Wasserstoff sofort verbrannt wird. Beide Apparate werden gleichzeitig gewogen; die nach Beendigung des Versuches beobachtete Gewichtszunahme der beiden Apparate giebt das Gewicht des zur Verbrennung des entwickelten Wasserstoffes erforderlichen Sauerstoffes; jedoch sind mehrere Korrekturen nötig.

Wenn  $c$  und  $d$  das Gewicht des ganzen Apparates vor und nach dem Versuche bezeichnet (selbstverständlich auf gleiche Temperatur und gleichen Druck reduziert), dann ist das scheinbare Gewicht des verbrauchten Sauerstoffes  $d - c$ . Da nun das Volum des Apparates unverändert bleibt, und da die Wägung mit Messinggewichten durchgeführt ist, wird die Gewichtsänderung, auf den luftleeren Raum berechnet (ebenso wie vorher beim Wasserstoff),  $0.99986 (d - c)$ . Wie der Entwicklungsapparat vor und nach dem Versuche mit Wasserstoff gefüllt ist, so ist der Verbrennungsapparat vor und nach dem Versuche mit Sauerstoff gefüllt. Das sich bildende Wasser verdrängt, aber ein seinem Volumen entsprechendes Volumen mit Wasserdampf gesättigten Sauerstoff aus dem Verbrennungsraum; bezeichnet nun  $e$  das absolute Gewicht des verbrannten Sauerstoffes, dann ist das Gewicht des gebildeten Wassers appr.  $1.126 \cdot e$ . Ferner sei  $f$  das Volum von einem Gramm Wasser bei der

Versuchstemperatur und  $g$  das Gewicht eines Cubikcentimeters mit Wasserdampf gesättigten Sauerstoff bei derselben Temperatur, dann wird das Gewicht des durch das gebildete Wasser verdrängten Sauerstoffes  $1.126 \cdot e \cdot f \cdot g$ , und dieses ist ein Gewichtsverlust für den ganzen Apparat.

Wie schon oben besprochen, wird der letzte kleine Anteil des sich nur langsam entwickelnden Wasserstoffes nicht verbrannt, sondern gasförmig aufgefangen und gemessen; sein reduziertes Volum, in Litern ausgedrückt, sei  $h$ , dann ist das Gewicht desselben  $0.0900 \cdot h$ , welches ebenfalls einen Gewichtsverlust des Apparates bezeichnet.

Die beobachtete Gewichtsverminderung des ganzen Apparates ist folglich der Unterschied zwischen dem Gewicht des verbrannten Sauerstoffes und den besprochenen Gewichten des verdrängten Sauerstoffes und des gasförmig gemessenen Wasserstoffes, oder

$$0.99986(d-c) = e(1 - 1.126 \cdot f \cdot g) - 0.0900 \cdot h.$$

Das absolute Gewicht des zur Verbrennung benutzten Sauerstoffes wird dann

$$e = \frac{0.99986(d-c) + 0.0900 \cdot h}{1 - 1.126 \cdot f \cdot g}.$$

Der gasförmig ausgetretene Wasserstoff würde bei seiner Verbrennung sein 7.935faches Gewicht an Sauerstoff aufgenommen haben, und folglich würde das totale Gewicht des Sauerstoffes, d. h. bei der vollständigen Verbrennung des durch die Lösung des Aluminiums entwickelten Sauerstoffes, gleich

$$E = e + 7.935 \cdot 0.0900 \cdot h = e + 0.7141 h$$

sein. Demnach wird das dem benutzten Gewichte Aluminium entsprechende Sauerstoffgewicht

$$E = \frac{0.99986(d-c) + 0.0900 \cdot h}{1 - 1.126 \cdot f \cdot g} + 0.7141 h.$$

Das scheinbare Gewicht des Aluminiums sei  $a$ ; alsdann wird das absolute Gewicht in der Luftleere, wie schon entwickelt,

$$A = a \cdot 1.00031.$$

Das Verhältniss dieser beiden Grössen,  $E:A$ , giebt dann das der Gewichtseinheit Aluminium entsprechende Gewicht Sauerstoff; d. h. dasjenige Gewicht Sauerstoff, welches zur vollständigen Verbrennung des durch die Reaktion von Aluminium und Kalilauge sich entwickelnden Wasserstoffes erforderlich ist. Man hat demnach

$$\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Aluminium}} = \frac{E}{A} = \frac{0.99986(d-c) + 0.0900 \cdot h}{1.00031 \cdot a(1 - 1.126 \cdot f \cdot g)} + \frac{0.7141 \cdot h}{1.00031 \cdot a}.$$



Der Ausdruck ist unbequem für die Berechnung der Versuche, er läßt sich aber in die bequeme Form

$$\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Aluminium}} = \frac{(1+n)(d-c) + 0.8038 \cdot h}{a}$$

umändern. Da das Produkt  $f \cdot g$  nicht konstant ist (denn es ändert sich etwas mit der Temperatur und dem Luftdruck), wird auch  $n$  nicht konstant; dasselbe hat zwischen 750 und 770 mm Luftdruck und 18—22° C., welches den Versuchsdaten entspricht, folgende Werte:

mm	18°	20°	22°
750	0.00102	0.00103	0.00101
760	0.00105	0.00104	0.00103
770	0.00107	0.00106	0.00105

Und diese Werte sind demnach anstatt  $n$  bei der Berechnung zu benutzen; folglich hat  $1+n$  für 760 mm und 20° den Wert 1.00104.

$a$ g Aluminium	$d-c$ g Sauerstoff	$h$ Liter Wasserstoff	$1+n$	$(1+n)(d-c) + 0.8038 \cdot h$	$\frac{E}{A}$
8.1140	7.1704	0.0330	1.00105	7.2043	0.88788
7.9805	6.8996	0.0123	1.00104	7.0067	0.88799
7.9792	7.0307	0.0562	1.00107	7.0834	0.88774
8.0938	7.1328	0.0563	1.00107	7.1856	0.88779
7.7530	6.8287	0.0594	1.00104	6.8835	0.88785
7.7631	6.8639	0.0271	1.00104	6.8928	0.88789
8.2226	7.2737	0.0253	1.00104	7.3015	0.88798
7.9042	6.9982	0.0155	1.00104	7.0179	0.88787
7.6514	6.7470	0.0476	1.00106	6.7924	0.88773
7.7185	6.8138	0.0414	1.00102	6.8539	0.88798
7.8455	6.9298	0.0355	1.00106	6.9656	0.88785
86.9358	76.7786	0.4096	1.00104 <sub>s</sub>	77.1876	0.88787

Die vorstehende Tabelle enthält nun die Daten solcher 11 Versuche, in welchen im ganzen 86.9358 g Aluminium gelöst wurden. Die 1. Spalte enthält das beobachtete Gewicht Aluminium in Gramm; die 2. Spalte die Gewichtsänderung des ganzen Apparates, d. h. das scheinbare Gewicht des aufgenommenen Sauerstoffes;

die 3. Spalte enthält das Volum des gasförmig entwickelten Wasserstoffes auf 760 mm und 0° reduziert; die 4. Spalte giebt den für die Temperatur und den Druck während des Versuches entsprechenden Wert für  $1=n$ ; die 5. Spalte enthält den Wert  $(1+n)(d-c) + 0.8038h$  und die 6. Spalte schliesslich das der Gewichtseinheit Aluminium entsprechende Gewicht Sauerstoff, berechnet auf den luftleeren Raum nach der obigen Formel.

Der mittlere Wert ist demnach 0.88787; die mittlere Abweichung der einzelnen Versuche ist 0.00007; der wahrscheinliche Fehler des obigen Mittelwertes, nach der üblichen Formel berechnet, wird  $\pm 0.000018$ . Das Resultat des zweiten Theiles der Untersuchung ist demnach

$$\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.88787 \pm 0.000018.$$

Wenn dieser Wert mit dem oben gefundenen

$$\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.11190 \pm 0.000015$$

dividirt wird, so folgt

$$\text{O} : \text{H}_2 = 7.9345 \pm 0.0011,$$

folglich

$$\text{O} : \text{H} = 15.8690 \pm 0.0022.$$

Auf ein Atomgewicht 16, für Sauerstoff bezogen, wird das Atomgewicht des Wasserstoffes 1.008255, und das Molekulargewicht des Wassers 18.0165.

Eine vergleichende Zusammenstellung dieses Resultates mit den vorher bekannten habe ich schon in dem vorhergehenden Abschnitte gegeben.

*Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, September 1895.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. September 1895.

# Über das Nitroprussidnatrium.

Von

K. A. HOFMANN.

(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

## Zweite Abhandlung.

Ich habe kürzlich<sup>1</sup> mitgeteilt, daß sich das Nitroprussidnatrium in wässriger Lösung durch Ammoniak oder Mono- und Diäthylamin leicht überführen läßt in eine Verbindung von der Formel  $\text{FeCy}_5\text{NH}_2\text{Na}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Die Bildung dieses von mir Amidoprussidnatrium genannten Körpers wurde als ein Reduktionsprozeß bezeichnet aus Gründen, die am genannten Ort näher entwickelt sind.

Es lag daher nahe, die Wirkung spez. Reduktionsmittel auf das Nitroprussidnatrium zu studieren.

Wie schon WEITH<sup>2</sup> angiebt, ist das Nitroprussidnatrium gegen saure Reduktionsmittel, wie Zinn und Zink und Salzsäure unempfindlich. Nicht glücklicher war ich, als ich die genannten Reagentien in alkalischer Lösung einwirken liefs.

Dagegen erhielt ich mit Natriumsulfit in alkalischer Lösung ein wohlcharakterisiertes Produkt.

Es ist schon lange bekannt,<sup>3</sup> daß eine verdünnte Lösung von Zinksulfat und Nitroprussidnatrium auf Zusatz von schwefligsaurem Alkali rotgefärbt wird. Die Reaktion wird durch Zusatz von Ferrocyankalium verschärft und dient speziell zur Unterscheidung der schwefligen von der unterschwefligen Säure.

Die Darstellung des im folgenden von mir beschriebenen Derivates gelingt nur unter Einhaltung zweier Hauptbedingungen, nämlich eines bestimmten Überschusses an freiem Alkali und sorgfältiger Vermeidung einer stärkeren Erwärmung.

50 g einer käuflichen Bisulfitlösung von 40% werden mit Natronlauge neutralisiert und dann noch 20 ccm einer ca. 10%igen Natronlösung zugegeben. Die durch Zugabe von 20 g Nitroprussid-

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 10, 262 ff.

<sup>2</sup> Lieb. Ann. 147, 328.

<sup>3</sup> CLASSEN, Qual. Analyse 1889, 117.



natrium intensiv gelbrot gefärbte Lösung stellt man in einem Vakuumexsiccator über Schwefelsäure. Alsbald scheiden sich grofse farblose Krystalle von Glaubersalz ab. Daneben beginnt eine Krystallisation zentrisch gruppierter helbgelber Nadeln. Da diese meist am Rande auftritt, während die Glaubersalzkrystalle die Mitte der Krystallisationsschale einnehmen, so gelingt eine mechanische Trennung. Um aber ein analysenreines Material zu erhalten, läfst man die Ausscheidung soweit vor sich gehen, dafs auch zwischen den Glaubersalzkrystallen die charakteristischen dünnen hellgelben Fasern auftreten. Dann saugt man ab und läfst die Lösung abermals eindunsten, bis fast alles zu radialfaserigen Krystallaggregaten erstarrt ist. Diese trennt man durch Aufstreichen auf porösen Thon von der Mutterlauge und krystallisiert zwei- bis dreimal in der angegebenen Weise um. Die Lösung soll nicht über  $30^{\circ}$  erwärmt werden, da sonst unter Abscheidung von Eisenoxyd Ferrocyanatrium entsteht.

Die reine Substanz krystallisiert in langen, dünnen, schwach gelb gefärbten flachen Nadeln, vermutlich des monosymmetrischen Systems. Die Auslöschungsschiefe beträgt  $17-18^{\circ}$ . Zumeist treten die Nadeln zu wawellitartigen Aggregaten zusammen.

Beim Erhitzen mit Natronlauge giebt die Substanz kein Ammoniak aus.

Mit verdünnter Salzsäure färbt sich die gelbe Lösung bald gelbgrün. Beim Erwärmen entweicht dann schweflige Säure.

Mit Ferrosulfat bläulichweifser, mit Ferrichlorid dunkelblauer Niederschlag.

Beim Kochen mit Hydroxylamin und Natronlauge färbt sich die Lösung prachtvoll rot.

Die Analyse der auf porösem Thon getrockneten Substanz ergab für  $\text{FeCy}_5\text{Na}_5\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ :

	Berechnet:	Gefunden:
Fe	10.3 %	10.2 10.4 %
N	12.8 %	13.0 12.9 12.5 %
Na	21.1 %	21.2 %
S	5.9 %	6.2 6.1 %
C	11.0 %	10.6 %
H <sub>2</sub> O	29.8 %	29.0 29.6 %
H	3.3 %	3.6 %

Die Eisen- und Natriumbestimmung geschah durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Fällen des Ferrisalzes mit Ammoniak.

Zur Stickstoffbestimmung, wie auch zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde die Substanz im Schiffchen mit Bleichromat gemischt verbrannt. Zur Oxydation des Schwefels wurde mit überschüssigem Bromwasser im Rohre längere Zeit auf 100° erhitzt, dann mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade eingeeengt, filtriert, mit 1 % iger Salzsäure gewaschen und im Filtrate vom Berlinerblau die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Die Krystallwasserbestimmung geschah durch Trocknen bis zum konstanten Gewicht bei 110°. Da sich hierbei ein kleiner Teil des Sulfit oxydiert, so wurde leicht etwas zu wenig Wasser gefunden.

Der Analyse zufolge kann man die Verbindung als ein Ferrocyan-natrium auffassen, in welchem 1 Mol. Cyannatrium durch Natriumsulfit ersetzt ist. Ich schlage einstweilen die Benennung Sulfitprussidnatrium vor. Dafs hierin das Eisen in der Ferroform vorliegt, geht zunächst daraus hervor, dafs mit Natriumamalgam in der Kälte nicht die geringste Veränderung eintritt.

Auch gegen Natriumbisulfit ist die Verbindung vollkommen beständig. Aus der gemischten Lösung der beiden Substanzen krystallisierte die Verbindung unverändert wieder aus.

Titriert man die mit Kaliumbikarbonat versetzte Lösung mit  $\frac{1}{10}$  normaler Jodlösung, nach Zugabe von etwas Stärkelösung, so erfolgt Blaufärbung, sobald auf 543 Teile der Substanz (= dem Molekulargewicht) 131 Teile Jod zugesetzt waren. Nach 5 Minuten ging die blaue Farbe in grünstichig gelb über. Von da ab erzeugten wenige Tropfen der Jodlösung wieder die Blaufärbung, die indessen alsbald wieder verschwand. Schliesslich verhinderte die intensiver werdende Graufärbung die weitere Titration.

Dies auffallende Resultat erklärt sich sehr gut, wenn man annimmt, dafs zunächst die Ferroverbindung in eine Ferriverbindung übergeht, wozu auf 543 Teile der Substanz 127 Teile Jod erforderlich sind. Die Ferriverbindung wird alsdann durch die schweflige Säure des Moleküls reduziert und der allmähliche Austritt dieser verursacht einen fortwährenden, wenn auch langsamen Jodverbrauch. Dafs die schweflige Säure fester gebunden ist, als in einem gewöhnlichen Doppelsalz, erhellt auch aus dem folgenden.

Natriumsulfit wird durch Wasserstoffsuperoxydlösung sehr schnell zu Sulfat oxydiert. Bei einem Überschufs des Reagens ist nach 30 Minuten keine schweflige Säure mehr nachzuweisen.

Unsere Verbindung giebt mit Wasserstoffsuperoxyd lebhaft



Sauerstoffentwicklung unter Gelbgrünfärbung. Fällt man nach 1 Stunde mit Alkohol und trennt durch porösen Thon die krystallinische Fällung von einem beigemengten weinlaubgrünen Öl, so giebt erstere beim vorsichtigen Umkrystallisieren wieder die ursprüngliche Verbindung. Diese gab mit Salzsäure erwärmt reichliche Mengen schwefliger Säure, trotzdem die Wasserstoffsuperoxydlösung (3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig) im 10fachen Überschusse angewendet war.

Bei der Titration mit Permanganat in verdünnt schwefelsaurer Lösung verbrauchten 543 Teile 23.7 Teile und 23.6 Teile Sauerstoff, also soviel als notwendig ist, um die Ferroverbindung zur Ferriverbindung und die schweflige Säure zu Schwefelsäure zu oxydieren.

Gegen Ammoniak zeigt das Natriumsulfitderivat große Beständigkeit. Man kann tagelang mit stärkstem wässerigen Ammoniak digerieren (selbstverständlich bei gewöhnlicher Temperatur, da beim Erhitzen Zersetzung zu Eisenhydroxyd und Ferrocyanatium erfolgt), ohne daß erhebliche Veränderung eintritt. Fast quantitativ krystallisiert das unveränderte Sulfitderivat wieder aus. Andeutungsweise erhielt ich allerdings aus den Mutterlaugen der Sulfitverbindung einen Körper (durch Fällen mit Alkohol isoliert), der Ähnlichkeit mit Amidoprussidnatrium zeigte.

Sehr charakteristisch wirkten Stickoxyd und salpetrige Säure ein.

Vermischt man eine Lösung von 0.31 g der Sulfitverbindung mit 0.042 g Natriumnitrit und setzt Essigsäure zu, so findet nicht die geringste Gasentwicklung statt, wohl aber färbt sich die Lösung sofort prachtvoll smaragdgrün. Nach  $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen geht die Grünfärbung in gelb über. Sie enthält alsdann neben unveränderter Substanz viel Nitroprussidnatrium und Sulfat.

Beim Einleiten von Stickoxyd in die wässrige Lösung färbte sich diese zunächst ebenfalls smaragdgrün, wiewohl das Gas durch Waschen mit Wasser von höheren Oxyden des Stickstoffes befreit war. Nach 2stündigem Durchleiten wurde die nunmehr intensiv braungelbe Lösung mit Alkohol versetzt. Es fiel ein krystallinischer Niederschlag, der aus Glaubersalz bestand. In der Lösung konnte nur Nitroprussidnatrium nachgewiesen werden, denn mit Kupfersulfat entstand ein hellgrüner Niederschlag, was auf die Abwesenheit von Ferrocyan- und Ferricyanverbindungen schließen läßt, mit Schwefelammon trat die bekannte Violett-färbung mit sehr großer Intensität auf. Bei einem quantitativ durchgeführten Versuch wurden 79.1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> vom Gewicht der Sulfitverbindung an bei 105<sup>0</sup> trockenem Nitroprussidsilber erhalten. Auf 543 (Molekulargewicht



der Substanz) berechneten sich 429.5 Teile Nitroprussidsilber statt 432 Teile (Molekulargewicht des Nitroprussidsilbers).

Es wird also die Sulfitverbindung durch Stickoxyd quantitativ in Nitroprussidnatrium zurückverwandelt, während die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert wird. Die gleich anfangs auftretende Grünfärbung kann man sich wohl durch einfache Anlagerung der Nitrosogruppe an das Ferroeisen entstanden denken. Wie aber bei der Bildung des Sulfitprussidnatriums die schweflige Säure die Nitrosogruppe unter Reduktion eliminiert hat, so wird auch hier der im Molekül gebundene Sulfitrest die erst angelagerte Nitrosogruppe unter gleichzeitiger Reduktion entfernen. Daher verschwindet auch die durch wenige Blasen Stickoxyd hervorgerufene Grünfärbung schon nach kurzem Stehen wieder. Erst wenn das Sulfitmolekül zu Sulfat oxydiert ist, giebt weiteres Stickoxyd Nitroprussidnatrium. Als Endprodukte sind nur Nitroprussidnatrium und Natriumsulfat fälschbar. Eventuell entstehende Zwischenprodukte, wie amidosulfonsaures oder nitrosohydroxylaminsulfosaures Natrium können darum nicht isoliert werden, da ersteres von Stickoxyd zersetzt wird, letzteres aber in Wasser viel zu leicht löslich ist.

Was den Bildungsvorgang der neuen Verbindung aus Nitroprussidnatrium und Natriumsulfit anlangt, so möchte ich annehmen, daß letzteres die Stickoxydgruppe in ähnlicher Weise angreift, wie es bei der Darstellung von hydroxylamindisulfosaurem und imidosulfosaurem Alkali nach dem von RASCHIG eingehend studierten Prozesse festgestellt wurde. Das Auftreten von Ammoniak und die Bildung von Natriumsulfat entsprechen dem bekannten Zerfall der Amido- und der Imidosulfonate.

Das Sulfitprussidnatrium läßt nun Schlüsse auf die Konstitution des Nitroprussidnatriums selber ziehen. Im Nitroprussidnatrium liegt offenbar das Eisen in der Ferriform vor. Dies folgt aus der allbekannten Darstellungsweise aus Ferrocyankalium und Salpetersäure, wobei zuerst Ferrieyanalkalium auftritt, sowie aus den stark oxydierenden Eigenschaften der Verbindung.<sup>1</sup> Durch das Natriumsulfit wurde die Stickoxydgruppe entfernt und es entstand eine Ferroverbindung, die sich mit 1 Molekül Natriumsulfit zusammenlagerte.

Diese Anlagerung steht mit den Anschauungen WERNER's in bester Übereinstimmung. Durch die Entfernung der Stickoxyd-

<sup>1</sup> STÄDELER, *Lieb. Ann.* 151, 21.

gruppe ist in der ersten Sphäre eine Lücke entstanden, in welche das Sulfitmolekül eintritt, um die Koordinationszahl zu erhalten.

Der Übergang der Ferriform in die Ferroform durch den Austritt der Stickoxydgruppe läßt sich am einfachsten durch die Annahme deuten, daß die Stickoxydgruppe im Nitroprussidnatrium eine ähnliche Rolle spielt wie etwa ein Halogen. Die von mir und von O. F. WIEDE geführten Untersuchungen über Schwefeleisen-nitrosoverbindungen bestätigen diese Auffassung im vollen Maße. Daß die Stickoxydgruppe in direkter Bindung mit dem Eisenatom steht, habe ich schon in meiner Abhandlung über das Amidprussidnatrium betont. Es entspräche also die Reaktion zwischen Nitroprussidnatrium und Natriumsulfit in ihrer ersten Phase, wo einfach die Stickoxydgruppe entfernt wird, mutatis mutandis dem Übergang von Ferri- in Ferrochlorid, die Anlagerung des in sich gesättigten Sulfits kann die Oxydationsstufe des Eisenatoms nicht ändern. Aus dem Nitroprussidnatrium, dem man heutzutage die Formel  $\text{FeCy}_5\text{NONa}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  zuteilt, sollte dann ein Körper von der Formel  $\text{FeCy}_5\text{SO}_3\text{Na}_2 \cdot \text{Na}_2$ , also mit 4 Natriumatomen, entstehen. Thatsächlich sind aber 5 Natriumatome vorhanden.

Man wird sich erinnern, daß bei der Überführung von Nitroprussidnatrium in Amidoprussidnatrium nicht allein die Stickoxydgruppe zur Amidogruppe reduziert wurde, sondern daß die neue Verbindung 1 Natriumatom mehr enthielt als die Ausgangsverbindung,<sup>1</sup> statt  $\text{FeCy}_5\text{NH}_2\text{Na}_2$  entstand  $\text{FeCy}_5\text{NH}_2\text{Na}_3$ . Der eingetretenen Amidogruppe kann man keine sauren Eigenschaften zuschreiben, man wird annehmen müssen, daß die 3 Natriumatome an Cyan gebunden sind. Entweder ist bei der Bildung des Amidoprussidnatriums wie auch des Sulfitprussidnatriums gleichzeitig mit der Reduktion resp. Elimination der Stickoxydgruppe eine Reduktion einer Cyangruppe zu salzbildendem Cyanwasserstoff eingetreten, oder es ist im Nitroprussidnatrium selber noch ein unter Umständen durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom vorhanden.

Über meine weiteren Untersuchungen über das Nitroprussidnatrium und speziell über das quaternäre Natriumsalz werde ich bald berichten und erst an der Hand dieses experimentellen Materials will ich zwischen den beiden Anschauungen entscheiden.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 10, 265.



## Über die quantitative Bestimmung des Wassers in Silikaten nach der Boraxmethode.

Von

P. JANNASCH und P. WEINGARTEN.

Im Anschluß an unsere letzte Veröffentlichung über den Wassergehalt des Vesuvians<sup>1</sup> stellten wir weitere Versuche an, um die in jener Mitteilung beschriebene Methode der Wasserbestimmung so umzuändern, daß die zur Analyse angewendete Substanz auch zu weiteren analytischen Bestimmungen benutzt werden kann. Wir nahmen zu diesem Zwecke eine 50 cm lange dünnwandige Röhre aus schwer schmelzbarem Glase, gaben 1.5 g Borax, welcher nach der von uns a. a. O. beschriebenen Weise entwässert war, in ein 7.5 cm langes und 1.25 cm hohes Platinschiff und schoben dasselbe in die Mitte der Röhre. Um die Diffusion der Luft nach rückwärts möglichst zu hindern, wurde ein Glaswollpfropfen hinter dem Schiffchen angebracht. Die so beschickte Röhre wurde dann in einen kurzen Verbrennungsofen gelegt und auf der einen Seite mit dem Trockenapparat der Luftzufuhr, auf der anderen Seite mit einem Chlorcalciumröhrchen verbunden. Behufs Entfernung der Feuchtigkeit in der Röhre wurde die Stelle, wo das Platinschiff sich befand, eine halbe Stunde lang gelinde unter Hindurchführung eines mäßigen Luftstromes erhitzt. Um hierbei die Entstehung einer zu hohen Temperatur wirksam zu vermeiden, wodurch das Boraxpulver in dem Platinschiff zusammensintern würde, empfiehlt es sich, nur die eine Seite des Ofens durch Kacheln zu schließen, event. dieselben ganz fortzunehmen. Nach Ablauf der erforderlichen Zeit ließen wir dann unter Abstellung der Luftzuleitung die Röhre erkalten und gaben darauf die gewogene Substanz, welche vorher eine halbe Stunde lang in einem Sandexsiccator aufgehoben war, in das Platinschiff zu dem Borax, mischten beide Substanzen sofort und rasch mit einer kurzen Platindrahtspirale und brachten das

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 8, 352.



Schiffchen und den Glaswollepfropfen wieder an die vorige Stelle. Das ungewogene Chlorcalciumrohr wurde jetzt mit einem gewogenen vertauscht, das erstere als Schutzrohr an das letztere angefügt und alsdann der Glühprozeß begonnen. Um ein Zerspringen der Röhre zu vermeiden, wurden die Flammen des Ofens anfangs klein gehalten und nur allmählich vergrößert u. s. f. Falls die Substanz nicht fluorhaltig und demgemäß keine Vorschicht von gekörntem chromsauren Blei (zwischen Glaswolle abgeschlossen) nötig war, wurden nur die Flammen unter dem Schiffchen benutzt und die Kacheln an dieser Stelle auf beide Seiten gestellt, der übrige Teil der Röhre aber vollständig frei gelassen. Anderenfalls aber wurde eine kleine Flamme unter der ca. 5 cm langen Bleichromatvorlage angezündet und diese nur einseitlich abgeschlossen. Der Verlauf der Aufschließung erfolgt im allgemeinen zwar etwas langsamer als bei Anwendung der früher beschriebenen Methode, indes ist der erzielte Vorteil (Weiterbenutzung der Schmelze und Erhaltung des Rohres für mehrere Bestimmungen) doch derartig, daß dieser kleine Nachteil nicht weiter in Betracht kommt.<sup>1</sup>

Vor allen Dingen ist bei der Ausführung obiger Modifikation darauf zu achten, daß die Mischung der Substanz mit dem Borax eine sehr innige ist, da die Anwendung der Gebläseflamme nicht stattfinden kann und alsdann bei mangelhafter Mischung die Wasserbestimmung fehlerhaft wird. Ferner mag noch bemerkt werden, daß die Mischung vor Einführung des Platinschiffchens in das Rohr durch vorsichtiges Klopfen des Schiffchens auf eine Unterlage möglichst gleichmäßig und fest auf den Boden des Schiffchens zu verteilen ist, da man hierdurch einen weit schnelleren und gleichmäßigeren Verlauf der Aufschließung erreicht. Die vollständige Aufschließung des Minerals wurde nach dem gleichmäßigen, klaren Aussehen der Schmelze und dem Aufhören der Blasenentwicklung aus der Schmelze beurteilt. Nach beendeter Operation läßt man noch ca. 5 Minuten unter Erwärmung der ganzen Röhre mit einem Bunsenbrenner die Luft durch den Apparat streichen, um die letzten Spuren von Wasser aufzufangen.

Der Vollständigkeit wegen sei endlich noch gesagt, daß bei unseren Analysen die gewogenen Absorptionsröhrchen vor dem

<sup>1</sup> Neuerdings haben wir auch mit Glück den Versuch gemacht, das Natriumborat durch geschmolzene und wieder gepulverte Borsäure zu ersetzen und werden darüber später berichten.

Wägen 15—20 Minuten der Temperatur des Wägezimmers ausgesetzt wurden. Zu den Bestimmungen benutzten wir mit Vorteil Absorptionsröhrchen, die durch Glashähne geschlossen werden konnten; ferner war das eine Ansatzrohr derselben mit einer Kugel zur besseren Beobachtung des auftretenden Wassers versehen.<sup>1</sup>

Nach dieser Methode führten wir zur Kontrolle auch Wasserbestimmungen aus, die schon nach der ersten Methode (im Knierohr) unternommen waren. Die Resultate derselben stimmten mit den früheren sehr gut überein. Weiterhin wurde darauf der Wassergehalt der Vesuviane vom Wiluit und Matterhorn, sowie zweier Stufen vom Vesuv bestimmt. Die Resultate der Analysen und deren Berechnung sind in der folgenden Abhandlung enthalten.

---

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 6, 168.

*Heidelberg, Universitätslaboratorium, Oktober 1895.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1895.

# Über die chemische Zusammensetzung und Konstitution des Vesuvians und des Wiluits.

## II. Abhandlung.

Von

P. JANNASCH und P. WEINGARTEN.

Die folgenden chemischen Analysen des Vesuvians vom Matterhorn wurden von dem einen von uns zur Fortsetzung und Ergänzung unserer früheren Arbeit ausgeführt. Die anderen Analysen des Vesuvians vom Vesuv und von Wiluit sind schon vor einiger Zeit von Schülern des Erstgenannten unternommen worden, aber erst jetzt durch Kontrollbestimmungen und besondere direkte Wasserwägungen vollkommen sicher gestellt. Eine der drei Wiluitanalysen gelangte bereits früher zur Publikation.<sup>1</sup>

Die Wasserbestimmungen, welche nach der obigen Methode der Boraxschmelze bewerkstelligt wurden (zum Teil von demselben Material, welches damals zur Analyse gelangte), ergaben für die Vesuviane vom Matterhorn und Vesuv ganz gleichartige Mengenverhältnisse, wie die in unserer I. Abhandlung aufgeführten neun Varietäten anderer Fundorte. Hervorgehoben sei nochmals, daß die Titansäure in keinem untersuchten Vesuvian fehlt, und daß die eine Stufe des Vesuvians vom Vesuv sogar 4.28 %  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  enthält. Eine Vergleichung der analytischen Daten dieses Vesuvians mit denen der übrigen Vesuvianvarietäten zwingt zu der Annahme, daß in diesem titanreichen Vesuvian das Titan nicht vierwertig, sondern dreiwertig erscheint. Merkwürdigerweise enthält diese auffallend dunkel gefärbte Vesuv-Vesuvianvarietät nicht die Spur Fluor, was bislang stets in heller gefärbten Krystallen reichlich auftrat.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Jahrb. Mineral.* [1884] 1, 270.

<sup>2</sup> Dasselbst [1883] 2, 123 und Analyse weiter unten.



# Analytische Resultate.

## I. Fluorfreie Vesuviane.

### Vesuvian vom Vesuv (titanreich).

Das Material stammte von einem großen dunkelschwarzbraun gefärbten Krystalle auf einer Vesuvstufe, deren Identität Herr H. ROSENBUSCH mineralogisch festzustellen die Güte hatte.

	Gefunden:	Berechnet:		Äquivalente:		
	%	%				
SiO <sub>2</sub>	= 36.38	36.10 = Si	16.8692	0.6025	} 0.3308	1.00
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 4.28	4.25 = Ti	2.8786	0.0573		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 2.77	2.75 = Fe <sup>III</sup>	1.9251	0.0344		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 12.29	12.19 = Al	6.4655	0.2391		
FeO	= 2.14	2.12 = Fe <sup>II</sup>	1.6820	0.0295	} 0.7394	2.20
CaO	= 35.56	35.28 = Ca	25.2018	0.6315		
MnO	= 0.37	0.37 = Mn	0.2865	0.0052		
MgO	= 2.94	2.92 = Mg	1.7522	0.0732		
K <sub>2</sub> O	= 0.42	0.42 = K	0.3487	0.0089	} 0.3354	1.00
Na <sub>2</sub> O	= 0.95	0.94 = Na	0.6979	0.0303		
H <sub>2</sub> O	= 2.68	2.66 = H	0.2962	0.2962		
	100.78	100.00	58.4037			
			O = 41.5963	2.6062	} 2.6062	7.77

### Vesuvian vom Matterhorn.

Das Analysenmaterial einem großen, rötlich dunkelbraun gefärbten Krystall homogenen Aussehens entnommen.

## I. Analyse.

	Gefunden:	Berechnet:		Äquivalente:		
	%	%				
SiO <sub>2</sub>	= 37.09	36.78 = Si	17.1864	0.6138	} 0.6397	1.93
TiO <sub>2</sub>	= 2.15	2.13 = Ti	1.3015	0.0259		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 3.59	3.57 = Fe <sup>III</sup>	2.4992	0.0447		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 15.56	15.43 = Al	8.1850	0.3027		
FeO	= 0.83	0.82 = Fe <sup>II</sup>	0.6377	0.0114	} 0.6945	2.09
CaO	= 35.24	34.94 = Ca	24.9597	0.6250		
MnO	= 0.18	0.18 = Mn	0.1394	0.0025		
MgO	= 2.24	2.22 = Mg	1.3320	0.0556		
K <sub>2</sub> O	= 0.72	0.71 = K	0.5894	0.0151	} 0.3318	1.00
Na <sub>2</sub> O	= 0.53	0.53 = Na	0.3935	0.0171		
H <sub>2</sub> O	= 2.71	2.69 = H	0.2996	0.2996		
	100.84	100.00	57.5234			
			O = 42.4766	2.6615	} 2.6615	8.02

# Vesuvian vom Matterhorn.

## II. Analyse.

Gefunden:		Berechnet:		Äquivalente:		
	%		%			
SiO <sub>2</sub>	= 36.38	36.32 = Si	16.9719	0.6061	} 0.6321	1.90
TiO <sub>2</sub>	= 2.14	2.14 = Ti	1.3085	0.0260		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 3.56	3.55 = Fe <sup>III</sup>	2.4855	0.0445	} 0.3521	1.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 15.71	15.68 = Al	8.3175	0.3076		
FeO	= 0.83	0.83 = Fe <sup>II</sup>	0.6456	0.0166	} 0.6999	2.11
CaO	= 35.20	35.14 = Ca	25.1005	0.6290		
MnO	= 0.19	0.19 = Mn	0.1471	0.0027		
MgO	= 2.26	2.26 = Mg	1.3560	0.0566	} 0.3320	1.00
K <sub>2</sub> O	= 0.73	0.73 = K	0.6128	0.0157		
Na <sub>2</sub> O	= 0.45	0.45 = Na	0.3341	0.0145		
H <sub>2</sub> O	= 2.71	2.71 = H	0.3018	0.3018		
	100.16	100.00	57.5813			
			O = 42.4187	2.6578	} 2.6578	8.01

## II. Fluorhaltige Vesuviane.

Olivenbraungelblicher Vesuvian vom Vesuv,  
identifiziert von Herrn H. ROSENBUSCH.

Gefunden:		Berechnet:		Äquivalente:		
	%		%			
SiO <sub>2</sub>	= 37.15	36.69 = Si	17.1452	0.6123	} 0.6183	1.85
TiO <sub>2</sub>	= 0.50	0.49 = Ti	0.3034	0.0060		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 3.28	3.24 = Fe <sup>III</sup>	2.2683	0.0406	} 0.3454	1.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 15.73	15.54 = Al	8.2424	0.3048		
FeO	= 1.94	1.92 = Fe <sup>II</sup>	1.4934	0.0267	} 0.7268	2.18
CaO	= 35.49	35.06 = Ca	25.0434	0.6275		
MnO	= 0.52	0.51 = Mn	0.3949	0.0072		
MgO	= 2.64	2.61 = Mg	1.5660	0.0654	} 0.3337	1.00
K <sub>2</sub> O	= 0.38	0.38 = K	0.3155	0.0081		
Na <sub>2</sub> O	= 0.67	0.66 = Na	0.4900	0.0213		
F	= 1.68	1.66 = F	1.6600	0.0871	} 0.2172	
H <sub>2</sub> O	= 1.97	1.95 = H	0.2172	0.2172		
	101.95	100.71	59.1397			
			O = 40.8603	2.56015	} 2.56015	7.67

In unserer ersten Arbeit über die Konstitution des Vesuvians haben wir die regelmässig vorhandenen Alkalien mit in die allgemein aufgestellte Formel unter die Vertreter der Gruppe R<sup>I</sup> aufgenommen. Der nachfolgenden Ausrechnung wurde aber die zweite

mögliche Annahme, nach welcher die Alkalien als Vertreter des Kalkes resp. der Gruppe  $R^{\text{II}}$  aufzufassen sind, der systematischen Ausrechnung zu Grunde gelegt. Darnach ist bei der Rechnung die Summe der Alkalien von der Gesamtsumme  $R^{\text{I}}$  in Abzug zu bringen und im äquivalenten Verhältnis der Gruppe  $R^{\text{II}}$  zuzuaddieren, so daß für die Gruppe  $R^{\text{I}}$  nur der Wasserstoff und das Fluor allein noch übrigbleiben. Im weiteren Interesse einer sicheren Ermittlung einfacher und richtiger Formeln haben wir auch unsere früheren Analysen in dem gleichen Sinne umgerechnet und die sämtlichen so erhaltenen Sauerstoffverhältnisse übersichtlich zusammengestellt. Hiernach ergeben sich für die verschiedenen Elemente des Vesuvians die folgenden Zahlenausdrücke:

### I. Fluorfreie Vesuviane.

	$R^{\text{IV}}$	$R^{\text{III}}$	$R^{\text{II}}$	$R^{\text{I}}$	O
Zermatt . . . .	0.6357	0.3457	0.7244	0.3151	2.6590
Corbassera . . .	0.6274	0.3740	0.7235	0.3196	2.6988
Csiklova . . . .	0.6137	0.3595	0.7635	0.3252	2.6943
Canzocoli . . . .	0.6025	0.3662	0.7497	0.2840	2.6458
Vesuv . . . . .	0.6025	0.3308	0.7590	0.2962	2.6062
Matterhorn I . .	0.6397	0.3474	0.7106	0.2996	2.6615
„ II . . . . .	0.6321	0.3521	0.7150	0.3018	2.6578

### II. Fluorhaltige Vesuviane.

	$R^{\text{IV}}$	$R^{\text{III}}$	$R^{\text{II}}$	$R^{\text{I}}$	O
Sandford . . . .	0.6235	0.3481	0.7356	0.2704	2.5394
Egg . . . . .	0.6120	0.3574	0.7428	0.2892	2.5778
Arendal . . . . .	0.6088	0.3624	0.7354	0.3131	2.5813
Egeran . . . . .	0.6247	0.3432	0.7409	0.2930	2.5619
Eker . . . . .	0.6220	0.3423	0.7452	0.3075	2.5845
Vesuv . . . . .	0.6183	0.3454	0.7415	0.3043	2.5602

Die Durchschnittsverhältnisse sind demnach:

	$R^{\text{IV}}$	$R^{\text{III}}$	$R^{\text{II}}$	$R^{\text{I}}$	O
Fluorfreie Vesuviane	0.6219	0.3537	0.7351	0.3051	2.6089
Fluorhalt. Vesuviane	0.6182	0.3498	0.7402	0.2963	2.5675

Diese Verhältnisse entsprechen den Proportionen:

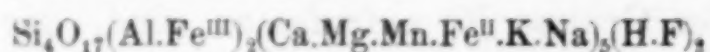
	$R^{\text{IV}}$	$R^{\text{III}}$	$R^{\text{II}}$	$R^{\text{I}}$	O
Fluorfreie Vesuviane	2.04	1.16	2.41	1.00	8.55
Fluorhalt. Vesuviane	2.09	1.18	2.50	1.00	8.66

oder abgerundet:

2	:	1	:	2.5	:	1	:	8.5
4	:	2	:	5	:	2	:	17

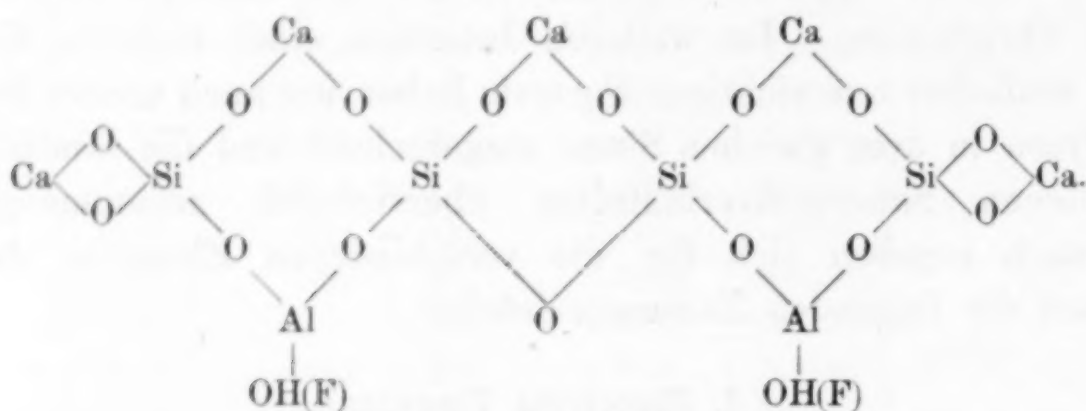


Hieraus würde sich die Formel



ergeben.

Dieser Formel entspricht die Strukturformel:



Aus den nun folgenden Analysen des Wiluits werden wir sehen, daß dem Vesuvian besser wohl die verdoppelte Formel zukommt.

### Wiluit.

Von diesem Vesuvianvorkommnis sind die nachstehenden drei Analysen ausgeführt worden. Zur Berechnung haben wir aber nur Analyse I benutzt, weil wir zu derselben ein im Schliff vollkommen granatfreies Material<sup>1</sup> verwenden konnten, was bei den beiden anderen Analysen von neuen Krystallen nicht zutraf. Außerdem liegt bei II und III nur je ein Glühverlust vor, während für I je zwei neue Fluor- und direkte Wasserbestimmungen gemacht worden.

	I.	II.	III.
SiO <sub>2</sub>	= 36.01 %	36.23 %	36.14 %
TiO <sub>2</sub>	= 1.30 „	1.14 „	0.86 „
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 2.81 „	2.84 „	2.39 „
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 12.23 „	12.49 „	11.92 „
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 2.18 „	2.34 „	3.13 „
FeO	= 1.49 „	1.37 „	1.19 „
MnO	= 0.15 „	0.20 „	Spur
CaO	= 35.81 „	35.76 „	35.39 %
MgO	= 6.05 „	6.08 „	6.91 „
Na <sub>2</sub> O	= 0.45 „	0.53 „	0.74 „
K <sub>2</sub> (Li <sub>2</sub> )O	= Spuren	Spuren	Spuren
H <sub>2</sub> O	= 1.34 %	1.05 %	1.02 %
F	= 0.22 „	—	—
	100.04 %	100.03 %	99.69 %

<sup>1</sup> *Jahrb. Mineral.* (1884) 1, 271.

### Berechnung von Analyse I.

	Gefunden:	Berechnet:		Äquivalente:		
	%	%				
SiO <sub>2</sub>	= 36.01	36.03 = Si	16.8365	0.6013	} 0.6171	R <sup>IV</sup>
TiO <sub>2</sub>	= 1.30	1.30 = Ti	0.7950	0.0158		
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 2.81	2.81 = B	0.8791	0.0807	} 0.3481	R <sup>III</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 2.18	2.18 = Fe <sup>III</sup>	1.5262	0.0273		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 12.23	12.24 = Al	6.4920	0.2401	} 0.8157	R <sup>II</sup>
FeO	= 1.49	1.49 = Fe <sup>II</sup>	1.1590	0.0207		
CaO	= 35.81	35.83 = Ca	23.5950	0.6413		
MnO	= 0.15	0.15 = Mn	0.1162	0.0021		
MgO	= 6.05	6.05 = Mg	3.6300	0.1516	} 0.1752	R <sup>I</sup>
Na <sub>2</sub> O	= 0.45	0.45 = Na	0.3341	0.0145		
Fl	= 0.22	0.22 = Fl	0.2200	0.0115		
H <sub>2</sub> O	= 1.34	1.34 = H	0.1492	0.1492		
	100.04	100.09	57.7323			
			O = 42.2677	2.6484	2.6484	O

Die Summen der verschiedenwertigen Radikale voranstehender Analyse stehen mithin nach der in unserer ersten früheren Abhandlung angenommenen Grundlage in dem Verhältnis:

$$\begin{array}{cccccc} \text{R}^{\text{IV}} & : & \text{R}^{\text{III}} & : & \text{R}^{\text{II}} & : & \text{R}^{\text{I}} & : & \text{O} \\ 3.52 & : & 1.99 & : & 4.66 & : & 1 & : & 15.11. \end{array}$$

Zählt man jedoch das Alkaliäquivalent der zweiwertigen Gruppe hinzu (Hauptgrundlage dieser II. Abhandlung), so erhält man

$$\begin{array}{cccccc} \text{R}^{\text{IV}} & : & \text{R}^{\text{III}} & : & \text{R}^{\text{II}} & : & \text{R}^{\text{I}} & : & \text{O} \\ 0.6170 & : & 0.3481 & : & 0.8230 & : & 0.1607 & : & 2.6484, \end{array}$$

welche Zahlen der Proportion

$$1.92 \quad : \quad 1.08 \quad : \quad 2.56 \quad : \quad 0.5 \quad : \quad 8.24$$

oder abgerundet

$$2 \quad : \quad 1 \quad : \quad 2.50 \quad : \quad 0.5 \quad : \quad 8.25$$

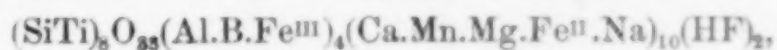
$$4 \quad : \quad 2 \quad : \quad 5 \quad : \quad 1 \quad : \quad 16.5$$

und  $8 \quad : \quad 4 \quad : \quad 10 \quad : \quad 2 \quad : \quad 33$

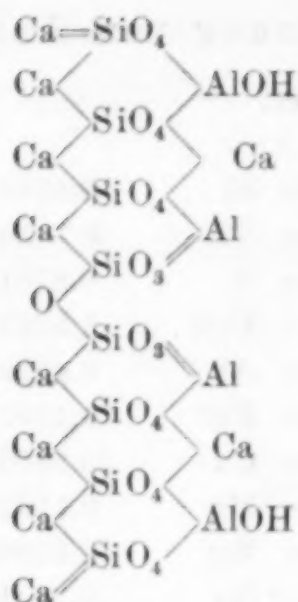
entsprechen.

Hiernach enthält der Wiluit nur halb so viel einwertiges Radikal und dementsprechend weniger Sauerstoff als die übrigen Vesuviane.

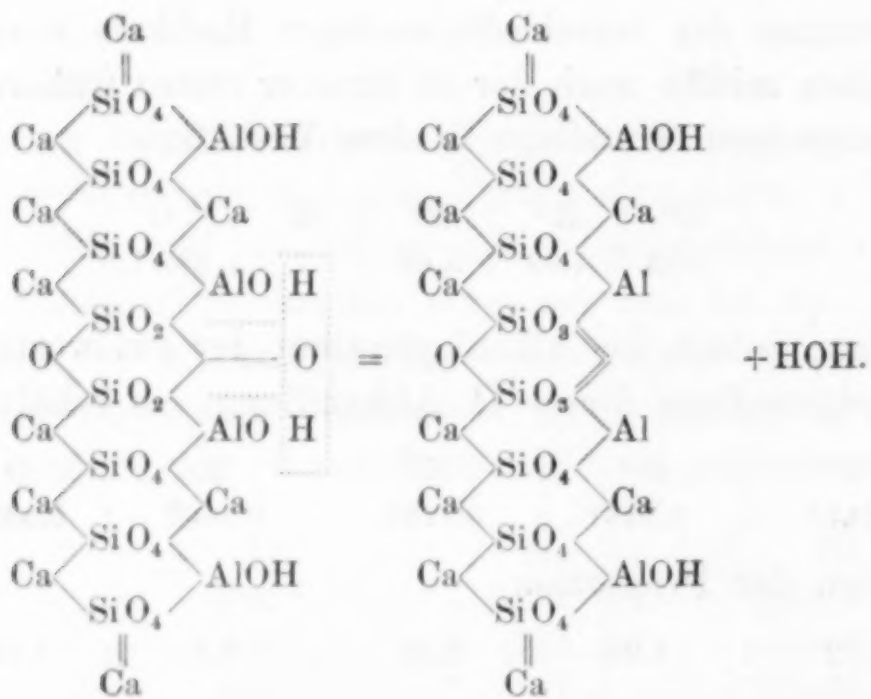
Die Formel des Wiluits würde demnach sein:



welche folgender Strukturformel entspricht:



Die Konstitution des Wiluits erklärt sich aus dem Zusammentritt von 2 Mol. Vesuvian unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser nach der Gleichung:



Es ist demnach die Annahme wohl gerechtfertigt, daß dem Vesuvian, wie schon bemerkt, die doppelte Formel zukommt, und sind wir der Ansicht, daß die chemische Zusammensetzung und Konstitution des Vesuvians und Wiluits durch unsere ausführlichen genauen Analysen nunmehr in einer bestimmten, vollkommenen Klarheit dastehen.



## Anhang.

Ausrechnung unserer neuesten Vesuviananalysen nach der in der ersten Arbeit über die Konstitution des Vesuvians zu Grunde gelegten Verallgemeinerung.

	$R^{IV} : R^{III} : R^{II} : R^I : O$	
Vesuv	= 1.80 : 1.00 : 2.20 : 1.00 : 7.77	} Fluorfreie Vesuviane.
Matterhorn	= 1.93 : 1.05 : 2.09 : 1.00 : 8.02	
Desgl. II. Analyse	= 1.90 : 1.06 : 2.11 : 1.00 : 8.01	
Vesuv	= 1.85 : 1.04 : 2.18 : 1.00 : 7.67	} Fluorhalt. Vesuviane.

Die Durchschnittsverhältnisse der den Vesuvian bildenden Elemente sind demnach aus den vorstehenden Resultaten der fluorfreien Varietäten:

$$R^{IV} : R^{III} : R^{II} : R^I : O \\ 1.88 : 1.04 : 2.13 : 1.00 : 7.93$$

und für die fluorhaltige Varietät vom Vesuv:

$$1.85 : 1.04 : 2.18 : 1.00 : 7.67.$$

Die Durchschnittsverhältnisse waren bei den früher analysierten Varietäten<sup>1</sup> für fluorfreie Vesuviane:

$$R^{IV} : R^{III} : R^{II} : R^I : O \\ 1.85 : 1.06 : 2.16 : 1.00 : 7.97,$$

und für die fluorhaltigen Vesuviane

$$1.85 : 1.06 : 2.16 : 1.00 : 7.71,$$

so daß die Mittelwerte aus beiden Durchschnittsverhältnissen für die fluorfreien Vesuviane

$$1.86 : 1.05 : 2.15 : 1.00 : 7.95$$

und für die fluorhaltigen Vesuviane

$$1.85 : 1.05 : 2.17 : 1.00 : 7.69$$

sind.

Durch Abrundung der Quotienten ergibt sich die Proportion:

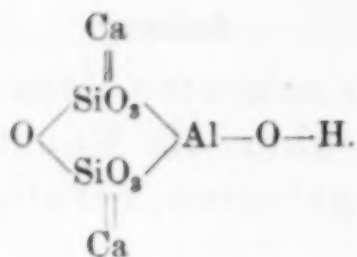
$$R^{IV} : R^{III} : R^{II} : R^I : O \\ 2 : 1 : 2 : 1 : 8,$$

dieselbe, welche wir schon in der I. Abhandlung über die chemische Zusammensetzung und Konstitution des Vesuvians mitgeteilt haben. Diesen Verhältnissen entspricht die einfache Formel



oder Strukturformel

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 8, 362.



Bei den fluorhaltigen Vesuvianen ist die Gruppe OH teilweise durch Fluor ersetzt.

### Wiluit.

Die Summe der verschiedenwertigen Radikale dieses Vesuvians steht in dem Verhältnis:

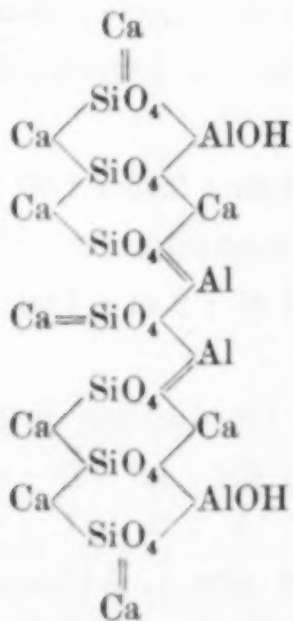
$$\begin{array}{r}
 \text{R}^{\text{IV}} : \text{R}^{\text{III}} : \text{R}^{\text{II}} : \text{R}^{\text{I}} : \text{O} \\
 3.52 : 1.99 : 4.66 : 1.00 : 15.11,
 \end{array}$$

oder abgerundet:

$$\begin{array}{r}
 3.5 : 2.00 : 4.5 : 1.00 : 15.00 \\
 7 : 4 : 9 : 2 : 30.
 \end{array}$$

Hiernach enthält der Wiluit nur halb so viel einwertiges Radikal und desgleichen weniger Kieselsäure als die anderen Varietäten, dagegen einen höheren Gehalt an Mg resp.  $\text{R}^{\text{II}}$ .

Die Konstitution erklärt sich durch den Zusammentritt von 4 Mol. Vesuvian unter Austritt von  $\text{SiO}(\text{OH})_2$  und Aufnahme von  $\text{CaO}$ . Es würde hiernach die Strukturformel des Wiluits die folgende sein:



Heidelberg, Universitätslaboratorium, Oktober 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1895.

# Über den Schwefel- und Kohlenstoffgehalt des Zinks.

Von

ROBERT FUNK.

(Mitteilung aus der Physikalisch-technischen Reichsanstalt.)

Mit 2 Figuren im Text.

Bei den kürzlich mitgeteilten Versuchen von MYLIUS und FROMM über die Herstellung von reinem Zink<sup>1</sup> wurden als Verunreinigungen desselben besonders die metallischen Elemente, Blei, Cadmium und Eisen, berücksichtigt, während den nichtmetallischen Elementen weniger Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Man weiß allerdings, daß diese Verunreinigungen im Zink relativ gering sind; die meisten Erfahrungen hat man in betreff des Arsengehalts, welcher sich im gereinigten Zink völlig vermeiden läßt. Dasselbe gilt anscheinend auch vom Phosphor.

Gleichwohl ist das aus gereinigtem Zink entwickelte Wasserstoffgas nicht völlig geruchlos, was auf das Vorhandensein von flüchtigen Wasserstoffverbindungen hinweist. Schwefel und Kohlenstoff sind diejenigen Elemente, an welche man hier zunächst denken muß.

Die darüber vorliegenden Litteraturangaben sind sehr spärlich und zum Teil einander widersprechend.

Quantitative Bestimmungen nichtmetallischer Elemente in gereinigtem Zink (pure Zinc der Bertha-Zinkkompagnie, Pulaski County, Va) sind vor einigen Jahren von BIRD<sup>2</sup> ausgeführt worden. Es ergab sich für

	Zink geschmolzen:	Zink destilliert:
S	0.0006 ‰	—
C	—	0.0580 ‰
As	—	0.0001 ‰
Si	0.0019 ‰	0.0168 ‰

<sup>1</sup> MYLIUS und FROMM, *Diese Zeitschr.* 9, 144.

<sup>2</sup> *Amer. Chem. Journ.* 8, 431.



Die Analysen sind offenbar mit Sorgfalt ausgeführt. Der Weg derselben ist nicht angegeben.

Im folgenden möchte ich eine Beschreibung der Methoden geben, welche ich zur Bestimmung des Schwefels und Kohlenstoffs im Zink angewendet habe; dieselben eignen sich unzweifelhaft auch für manche andere Metalle, welche nur einen sehr geringen Gehalt an diesen Verunreinigungen haben.

### I. Der Schwefelgehalt des Zinks.

Für die Bestimmung der sehr geringen Menge von Schwefel in den meisten Zinksorten des Handels ist es von vornherein ausgeschlossen, an eine Oxydationsmethode zu denken, da bei der großen Verdünnung der gebildeten Schwefelsäure das Baryumsulfat nicht zur Abscheidung gelangen würde.

Es können daher nur Methoden für den vorliegenden Zweck in Frage kommen, welche auf der Überführung des Schwefels in Schwefelwasserstoff beruhen. Aber auch hier erwiesen sich die bisher bekannten Bestimmungsarten als unzureichend. Sie erschienen zum Teil für einen qualitativen Nachweis empfindlich genug, für eine quantitative Bestimmung waren sie unbrauchbar. Vergleichende Versuche über die Empfindlichkeit von Silbernitrat-, Bleinitrat-, Bleiacetatlösungen, sowie einer Lösung von Cyancadmium in Cyankalium, wie sie GÜNTHER<sup>1</sup> vorschlägt, ergaben, daß die Bleilösungen bei weitem am empfindlichsten gegen Schwefelwasserstoff sind, besonders bei Zusatz einer kleinen Menge des entsprechenden Ammoniumsalzes; dennoch konnten auch diese Lösungen für die Schwefelbestimmung im gereinigten Zink nicht verwendet werden, weil erstens die Säure, welche aus dem Entwicklungsgefäß leicht in die Absorptionsflüssigkeit übergerissen wird, die Empfindlichkeit der Reaktion erheblich herabdrückt, und zweitens das Festhaften des Sulfidniederschlags an den Glaswänden der kolorimetrischen Bestimmung hinderlich ist.

Eine gute Methode zur Bestimmung sehr geringer Mengen von Schwefelwasserstoff schien sich indes in der Überführung desselben in Methylenblau mit Hilfe von salzsaurem p-Amidodimethylanilin und Eisenchlorid zu bieten. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion

<sup>1</sup> GÜNTHER, *Zur Analyse des Rohzinks* (Zeitschr. anal. Chem. 1881, 506).

ist sehr groß. E. FISCHER,<sup>1</sup> der diese Reaktion zuerst in Vorschlag gebracht hat, giebt an, daß 0.0182 mg Schwefelwasserstoff in 1 l Wasser durch die auftretende Blaufärbung noch deutlich zu erkennen sind. Bei meinen Versuchen konnte ich in 30 ccm Flüssigkeit noch 0.001 mg Schwefelwasserstoff an der Blaufärbung erkennen und größere Gehalte durch die intensivere Färbung gut davon unterscheiden.

Eine kolorimetrische Bestimmung schien also ausführbar, falls es gelang, den Schwefelwasserstoff aus dem Zink in geeigneter Form zu absorbieren. Daß aller Schwefel beim Auflösen von Zink in Salzsäure in Schwefelwasserstoff übergeht, kann man nach der Untersuchung von HATTENSAUER,<sup>2</sup> welcher den Übergang des Gesamtschwefels in Schwefelwasserstoff beim Auflösen von Eisen ergab, als bestimmt voraussetzen. Als Absorptionsmittel hat sich am besten eine Mischung aus gleichen Volumina einer 2%igen Zinksulfatlösung und einer  $\frac{1}{2}$ %igen Ammoniaklösung bewährt; die trübe basische Mischung befindet sich in einem 50 cm langen schrägen PETTENKOFER'schen Rohr, aus welchem nach der Absorption die Mischung leicht auszugießen ist.

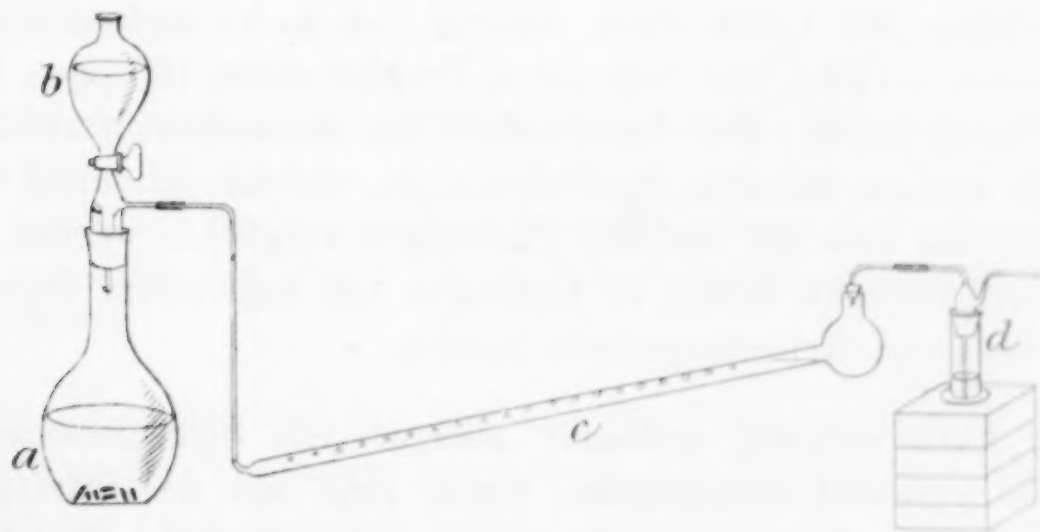


Fig. 1.

Die Anordnung des gesamten Apparates geht aus der vorstehenden Zeichnung (Fig. 1) hervor. In dem Kölbchen *a* von 200 ccm Inhalt befindet sich das zu prüfende Zink (ungefähr 20 g) und etwa

<sup>1</sup> E. FISCHER, *Bildung von Methylenblau als Reaktion auf Schwefelwasserstoff* (Ber. deutsch. chem. Ges. 16, 2234).

<sup>2</sup> *Chemikerztg.* 1891.

20 ccm Wasser; mittelst des aufgeschliffenen Tropftrichters *b* läßt man die nötige Salzsäure einfließen, und zwar in dem Maße, daß die Gasblasen in möglichst ruhigem und gleichmäßigem Tempo das Absorptionsrohr *c* durchstreichen, welches 25 ccm des Absorptionsmittels enthält. Das Rohr ist gegen den Schwefelwasserstoff der Atmosphäre durch die mit Natronlauge beschickte Waschflasche *d* geschützt. Man läßt in das Entwicklungsgefäß stets soviel Salzsäure zufließen, daß dasselbe nach der Auflösung des Zinks bis oben gefüllt ist. Die schwarzen Flocken, welche gewöhnlich zurückbleiben, kann man durch Erwärmen in Lösung bringen; da aber, wie ich fand, durch ihre Auflösung das Resultat nicht geändert wird, so kann man annehmen, daß mit dem Aufhören der Gasentwicklung in der Kälte aller Schwefel als Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist, und infolgedessen die metallischen aus Blei (und Cadmium) bestehenden Flocken unberücksichtigt lassen.

Nach beendeter Auflösung des Zinks, welche oft lange Zeit in Anspruch nimmt, wird der Inhalt des Rohres in ein kleines, etwa 40 ccm fassendes, cylinderförmiges Standgläschen gegossen, das Rohr mit 2 ccm verdünnter Salzsäure ausgespült, und die vereinigte, nunmehr saure Lösung bis auf 30 ccm verdünnt. Darauf versetzt man die Mischung mit 1 ccm einer Lösung von *p*-Amidodimethylanilin in Salzsäure (1:500) und fügt einen Tropfen einer 10%igen Eisenchloridlösung hinzu. Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff tritt innerhalb weniger Minuten Blaufärbung ein, welche sich nicht wieder verändert und nun mit anderen Färbungen verglichen werden kann, welche auf ähnliche Weise in Lösungen von bekanntem Gehalt an Schwefelwasserstoff hervorgerufen werden.

Zur Aufbewahrung größerer Mengen von Schwefelwasserstoff für diese Vergleichsflüssigkeiten wurde eine mit der Bürette fest verbundene Flasche angewendet, wie es für ähnliche Zwecke der Maßanalyse gebräuchlich ist. Vor jedesmaligem Gebrauch wurde die Lösung mit  $\frac{1}{100}$  Normal-Jodlösung titriert; ihr Gehalt an suspendiertem Schwefel beeinträchtigt die Methylenblaureaktion nicht.

Die käuflich bezogene Salzsäure war niemals ganz frei von schwefliger Säure resp. Schwefelwasserstoff. Zu ihrer Reinigung wurde sie mit einer Spur chlorsauren Kalis gekocht, und der Überschuss an Chlor durch reines Zink oder durch Zusatz von etwas Alkohol entfernt.



Die so gereinigte Salzsäure gab beim Auflösen von 3 g des reinen Zinks in 200 ccm keine erkennbare Schwefelwasserstoffentwicklung, während sie vor der Reinigung ebenso behandelt deutlich nachweisbare Mengen von Schwefelwasserstoff entwickelte.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit der Methode wurde ein Quantum von 0.016 mg Schwefelwasserstoff, welches einer ganz frisch bereiteten, mit sorgfältig ausgekochtem Wasser hergestellten Lösung entnommen war, in das Entwicklungsgefäß gebracht, welches 3 g schwefelfreies Zink und 20 ccm Wasser enthielt. Die Wasserstoffentwicklung wurde dann mit reiner Salzsäure bis zur Lösung des Zinks durchgeführt. Die Zinksulfatlösung aus dem Absorptionsrohr ergab nach dem Zusatz der nötigen Reagentien eine entschiedene Blaufärbung, welche an Intensität der aus der entsprechenden Menge Schwefelwasserstoff direkt erhaltenen Methylenblaulösung entsprach. Bei Anwendung von 0.005 mg Schwefelwasserstoff erhielt ich ein analoges Resultat. An der Wirksamkeit des Absorptionsmittels ist also nicht zu zweifeln, und die Methode besitzt auch in der Anwendung auf das Zink eine sehr große Empfindlichkeit. Dafs man bei dieser Methode die im Kolben entwickelte Menge Schwefelwasserstoff schliesslich als Methylenblau wiederfindet, geht aus folgenden Beleganalysen hervor:

I. Bei Anwendung von 0.0062 mg Schwefelwasserstoff wurden 0.0069 mg wiedergefunden.

II. Bei Anwendung von 0.010 mg Schwefelwasserstoff resultierten 0.011 mg.

III. Bei Anwendung von 0.112 mg Schwefelwasserstoff wurden 0.110 mg wiedergefunden.

Die Brauchbarkeit der Methode ist damit erwiesen. Für die Ausführung der Bestimmungen kommt nun in Betracht, dafs, wie ich gefunden habe, das Zink bei der Aufbewahrung im Laboratorium sich stets mit einer dünnen Schicht von Schwefelzink umkleidet, welche man entfernen mufs; es ist daher durchaus notwendig, das zu analysierende Zink vor dem Versuch mit Salzsäure anzuätzen.

Die Schwefelbestimmung in gereinigten Zinksorten ergab folgende Resultate:

Material	Menge	Schwefel- gehalt	In Millionteln
Zink II von KAHLBAUM	22 g	0.005 mg	0.23
Dasselbe	22 g	0.0048 mg	0.22
Dasselbe wiederholt geschmolzen und filtriert <sub>1</sub>	20 g	—	—
Zink von TROMMSDORFF	17 g	0.003 mg	0.18
Zink von MERCK, „absolut chem. rein“	23 g	—	—
Zink besonders rein von KAHLBAUM	24 g	—	—
Dasselbe gewalzt	22 g	0.008 mg <sup>r</sup>	0.36
Zink elektrolytisch gereinigt und sub- limiert <sup>2</sup>	20 g	0.002 mg	0.10

Man erhält also Werte für den Schwefelgehalt des gereinigten Zinks, welche zwischen 0 und  $2\frac{1}{2}$  Teilen Schwefel in 10 Millionen Teilen Zink schwanken.

Ein einfaches Mittel, die letzten nachweisbaren Spuren von Schwefel aus Zink zu entfernen, besteht in dem mehrfachen Umschmelzen und Filtrieren des Metalls durch einen Asbesttrichter. Zink II von KAHLBAUM, welches mit Schwefel zusammengeschmolzen war, erwies sich nach sechsmaligem Umschmelzen und Filtrieren bei der Prüfung nach der beschriebenen Methode als schwefelfrei. Es scheint daher, daß Schwefel im geschmolzenen Zink nicht merklich löslich ist, und daß der kleine Schwefelgehalt mancher Zinksorten auf suspendierte Teile von Zinksulfid zurückgeführt werden muß.

## II. Der Kohlenstoffgehalt des Zinks.

Schon BERZELIUS<sup>3</sup> hielt die Existenz einer chemischen Verbindung von Zink mit Kohle für zweifelhaft, fand aber, daß die meisten

<sup>1</sup> Offenbar ist beim Walzen des Zinkstückes die an der Oberfläche haftende Sulfidschicht eingepreßt worden.

<sup>2</sup> Da sich das Zink wegen seiner großen Reinheit nur sehr schwierig auflöste, wurde ein Stückchen Platindraht hinzugeworfen.

<sup>3</sup> BERZELIUS, *Lehrbuch der Chemie* 3, 383.

Zinksorten des Handels mit Kohle verunreinigt seien. Für das rohe Zink ist dies von neueren Forschern<sup>1</sup> bestätigt worden; es scheint, daß bei der Destillation des Metalls leicht Kohlenstaub mit den Zinkdämpfen fortgeführt wird. Das gereinigte Zink ist wohl nur selten auf einen Gehalt an Kohlenstoff geprüft worden; STAS giebt an, durch Behandlung von Zink mit Bleioxyd ein kohlefreies, aber bleihaltiges Präparat erhalten zu haben.

Da der Gehalt der gereinigten Zinksorten an Kohlenstoff nur gering sein kann, so bedarf es scharfer Methoden zur Prüfung. Wollte man versuchen, zum Nachweis des Kohlenstoffes das Zink in Säure aufzulösen und die etwa entstehenden Kohlenwasserstoffe durch Verbrennen in Kohlensäure überzuführen, so könnte man sicher sein, daß die in der Säure vorhandenen organischen Partikelchen das Resultat vollständig unzuverlässig machen würden.

Herr FROMM hat in der Reichsanstalt versucht, die bei der Eisenanalyse so wirksame Verbrennung auf nassem Wege mit Hilfe von Chromschwefelsäure auf das Zink anzuwenden; technisch ist das Verfahren wohl ausführbar und vielleicht zur Analyse des rohen Metalls zweckmäßig; bei der Oxydation des gereinigten Zinks erhielt man stets eine kleine Menge Kohlensäure; es zeigte sich aber bei wiederholten Versuchen, daß es nicht möglich war, das Oxydationsmittel so vollständig von organischen Stoffen zu befreien, wie es für diesen Zweck notwendig erschien, und darum mußte auch dieser Weg aufgegeben werden.

Die einzige Methode, von welcher man einwandsfreie Resultate erwarten darf, ist die Verbrennung des Zinks im Sauerstoff. Die Ausführung ist aber sehr unbequem, da das geschmolzene Zink nur langsam Sauerstoff absorbiert, bei starkem Erhitzen aber so stürmisch verbrennt, daß dadurch die Absorption der Kohlensäure sehr erschwert wird.

Bei meinen Versuchen habe ich mich mit günstigem Erfolge eines Verfahrens bedient, bei welchem die Verbrennung des Zinks durch Kupferoxyd vermittelt wird. Der Apparat hat folgende Einrichtung: Ein gewöhnliches, starkwandiges Verbrennungsrohr ist an einem Ende zugeschmolzen und etwa 8 cm von diesem Ende entfernt zu einem Winkel von  $140^{\circ}$  umgebogen. In den kurzen Schenkel füllt man chlorsaures Kali, welches durch Schmelzen von jeder Spur organischer Substanz befreit war, und setzt einen losen Asbestpfropfen

<sup>1</sup> WACKENRODER, JAQUELAIN u. A.



davor; der längere Schenkel wird bis zur Hälfte etwa mit gekörntem Kupferoxyd beschickt; alsdann folgt das zu verbrennende Zink in einem Porzellanschiffchen oder -Röhrchen, und darauf wieder eine längere Schicht Kupferoxyd.

Die Anordnung des Verbrennungsapparates geht aus der nachstehenden Zeichnung (Fig. 2) hervor:

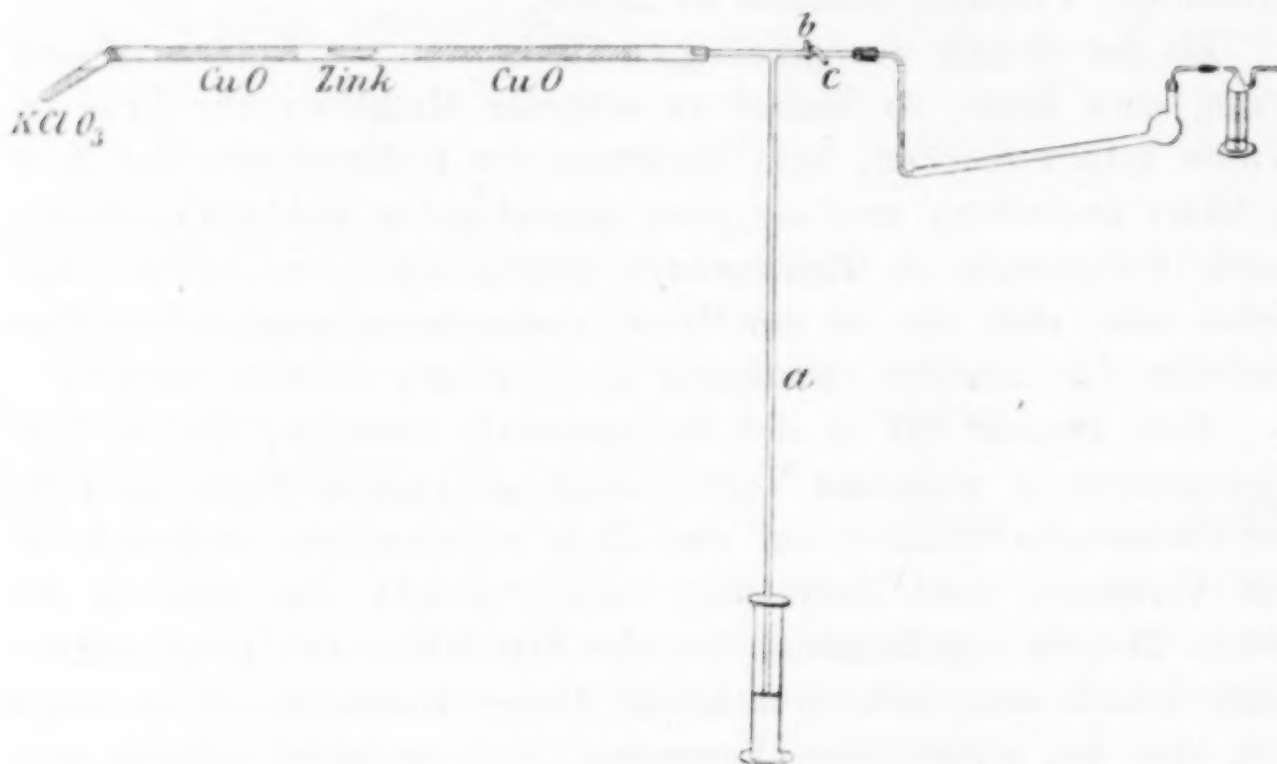


Fig. 2

*a* ist ein kapillares Manometerrohr, welches in Quecksilber taucht, *b* ein Dreiweghahn, welcher je nach seiner Stellung eine Verbindung des Verbrennungsrohres mit der Luftpumpe (durch *c*) oder mit dem Gefäß für die Absorption der Kohlensäure ermöglicht. Zum Evakuieren dient eine TÖPLER-HAGEN'sche Quecksilberluftpumpe; die Verbindung der beiden Teile bis zum Hahn können mit Siegelack hergestellt werden, während Kautschukschläuche zu vermeiden sind. Zum Einsmieren des Hahnes *b* dient konz. Schwefelsäure.

Die Ausführung der Verbrennung geschieht nun in der Weise, daß man zunächst das um das Schiffchen liegende Kupferoxyd zum Glühen erhitzt und das Rohr vollständig evakuiert. Man schließt dann den Hahn ganz ab und beginnt mit dem Erhitzen des Zinks, dessen Dämpfe jetzt über das Kupferoxyd streichen; man sieht schon nach kurzer Zeit, wie sich das Zink mit reduziertem Kupfer legiert. Ist das Zink verflüchtigt, so erhitzt man vorsichtig das chlorsaure Kali. Der sich entwickelnde Sauerstoff wird anfangs von den Metallen vollständig absorbiert; später sieht man das Queck-

silber in dem Manometer allmählich sinken; in dem Moment, wo Atmosphärendruck im Rohr herrscht, setzt man durch eine abermalige Drehung des Hahnes *b* das Verbrennungsrohr in Verbindung mit dem PETTENKOFER'schen Rohr, welches als Absorptionsgefäß dient.

Als Absorptionsmittel dient für rohere Versuche Barytwasser. Mit Hilfe desselben konnte ich den Kohlenstoff, welcher dem Zink absichtlich beigemengt war, nach dieser Methode leicht bestimmen; das Material enthielt deutlich Kohlensplitterchen. 8 g dieses rohen Zinks ergaben in Barytwasser einen kräftigen Niederschlag, welcher bei Luftabschluß ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure gefällt, 0.144 g Baryumsulfat lieferte; dies entspricht einem Kohlenstoffgehalt im Zink von 0.09 %.

DUPRÉ und HAKE<sup>1</sup> haben als Mittel zur Absorption sehr kleiner Mengen von Kohlensäure außer Barytwasser auch basische (2 %ige) Bleiacetatlösung empfohlen; ich kann die Empfindlichkeit der letzteren bestätigen. Es gelang mir noch durch Verbrennen von 0.1 mg Kohlenstoff, der nach Verdunsten von 1 ccm einer Zuckerlösung von entsprechendem Gehalt im Rückstand enthalten war, in der Lösung eine schwache Trübung hervorzurufen, welche bei meinen Versuchsbedingungen als unterste Grenze für den Nachweis von Kohlenstoff angenommen werden muß. Die Lösung kann man, wie DUPRÉ und HAKE in ihrer Arbeit angeben, auch zur quantitativen Bestimmung anwenden durch Vergleichung der erhaltenen Trübung mit solchen, welche durch bekannte Mengen von Kohlensäure hervorgerufen werden.

Dafs der Verbrennungsapparat einwandfrei ist, bestätigten mir einige blinde Versuche, bei denen ich keine Spur einer Trübung des Absorptionsmittels erhielt.

Bei den Verbrennungen, welche ich nun mit gereinigtem Zink vornahm, und bei denen ich gewöhnlich etwa 10 g Zink anwendete, erhielt ich anfangs wechselnde Trübungen der Bleilösungen bei Anwendung von Material der gleichen Herkunft. Die Ursache davon liegt offenbar in der Aufnahme von Kohlensäure durch das Zink bei der Aufbewahrung an der Luft. Es erwies sich auch hier durchaus notwendig, das zu prüfende Metall mit Salzsäure abzuspolen und vor dem Versuch im Wasserstoffstrom zu trocknen.

Bei Anwendung dieser Vorsichtsmafsregel ergaben die Zinkpräparate, welche zur Aufsuchung des Schwefels gedient hatten, beim

<sup>1</sup> DUPRÉ und HAKE, *Journ. Chem. Soc.* (1879) 35, 159.

Verbrennen von 10 g häufig gar keine Trübung; bisweilen jedoch entstand eine solche; dieselbe war aber so gering, daß sie durch weniger als  $\frac{1}{2}$  mg Kohlenstoff hervorgerufen sein mußte. Es scheint mir nicht ausgeschlossen, daß auch hier Zinkkarbonat vorhanden war, welches in den Poren des Metalls sich der Auflösung durch die Säure entzogen hatte. Bei Anwendung von Barytwasser blieb die Trübung stets aus.

Es ergab sich ferner, daß in einem weniger reinen Zink (Zink II von KAHLBAUM), welches mehrfach umgeschmolzen und durch Asbesttrichter filtriert worden war, kein Kohlenstoff nachzuweisen war. Dies scheint mir darauf hinzuweisen, daß ein etwa vorhandener Gehalt an Kohlenstoff im Zink niemals gelöst, sondern in irgend einer Gestalt darin suspendiert ist, wie man es auch für das rohe Zink öfters gefunden hat.

Es ist also nicht schwierig, Zinkmetall soweit zu reinigen, daß der darin vorhandene Gehalt an Kohlenstoff kleiner ist als 1:100000.

Aus meiner Mitteilung geht hervor, daß man auch bei der kürzlich von R. LORENZ<sup>1</sup> empfohlenen Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink keine Verunreinigung des Metalls durch die Kohle der Anode zu fürchten hat.

Endlich ist zu bemerken, daß meine Beobachtungen in Übereinstimmung sind mit denen von VIOLETTE,<sup>2</sup> welcher fand, daß das aus Zink durch reine verdünnte Säure entwickelte Wasserstoffgas keine merkliche Menge Kohlenwasserstoff enthalte.

#### Ergebnis der Versuche.

1. Schwefel läßt sich im Zink noch nachweisen in einer Verdünnung von 1:10 Mill., Kohle noch in einer solchen von 1:100000.
2. Die gereinigten Zinksorten des Handels enthalten gewöhnlich Spuren von Schwefel und mitunter Spuren von Kohle.
3. Schwefel und Kohlenstoff sind im metallischen Zink nicht merklich löslich.
4. Zink läßt sich durch Schmelzen und Filtrieren von Schwefel und Kohle befreien.
5. Der Geruch des aus Zink mit Säuren entwickelten Gases ist größtenteils auf Schwefelwasserstoff zurückzuführen.

<sup>1</sup> LORENZ, *Diese Zeitschr.* 10, 78.

<sup>2</sup> VIOLETTE, *Compt. rend.* 77, 940.

*Charlottenburg, im Oktober 1895.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Oktober 1895.



## Referate.

### Die Fortschritte der Elektrochemie<sup>1</sup>. während des Zeitraumes: Januar bis Juli 1895.

Bearbeitet von RICHARD ABEGG.

#### I. Stromerzeuger und Akkumulatoren.

Ein Problem von ebenso theoretischer wie praktischer Wichtigkeit, die Gewinnung der Energie verbrennender Kohle auf elektrischem Wege ist neuerdings auf sinnreiche Weise von BORCHERS (*Bericht üb. die I. Jahresversammlung d. Deutsch. Elektrochem. Ges. Oktober 1894 [Halle]*) in Angriff genommen worden. Ausgehend von der Fähigkeit des Kupferchlorürs, sowohl CO wie O zu absorbieren, konstruierte er ein Element, dessen Anode aus Cu in mit CO oder Leuchtgas geschwängelter  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Lösung bestand, während der Kathode aus Kohle der zur Verbrennung nötige Sauerstoff in Gestalt von Luft zugeführt wurde. Die auf diesem Wege resultierende elektromotorische Kraft des „Brennstoffelements“ erreichte im günstigsten Falle 0.56 Volt, das sind etwa 27% des möglichen Effekts, wenn die Verbrennungswärme von CO zu  $\text{CO}_2 = 68000 \text{ Cal.}$  völlig oder sehr nahe als „freie Energie“ angesprochen werden kann (entsprechend 1.47 Volt), was nach den Berechnungen von BUCHERER (*Elektrochem. Zeitschr.* [1895] 2, 28) der Fall zu sein scheint. BORCHERS' Versuche, natürliche Kohle, ebenso wie Kohlenoxyd, durch Vermittelung von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Lösung elektrisch zu oxydieren, gaben ungünstigere Resultate, indem nur 0.3 Volt erreicht wurden, während die Verbrennungswärme von C zu  $\text{CO}_2$  ca. 2 Volt als freie Energie repräsentieren würde. Diese Zahlen, die zwar dem Anschein nach noch nicht sehr günstig sind, bedeuten immerhin unseren heutigen Dampfmaschinen gegenüber eine große Steigerung des Nutzeffekts, wenn die elektrische Energie der BORCHERS'schen Elemente wirklich der Verbrennung von CO zu  $\text{CO}_2$  entstammt, was durch das Auftreten letzterer noch nicht experimentell erwiesen ist. Dafs eine etwaige Auflösung der Cu-Anode nicht statthat, ist von BORCHERS konstatiert, so dafs der ihm gemachte Einwurf, dafs die elektrische Energie daher rühre, nicht Stich hält. Vielleicht könnte jedoch der Strom von einer Potentialdifferenz der  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Lösung an der Anode gegen die durch den Sauerstoff oxydierte an der Kathode herrühren. (D. Ref.)

<sup>1</sup> Es werden von jetzt ab eine Reihe von Referaten in zusammenhängender Form in dieser Zeitschrift erscheinen.

R. L.

Auf anderem Wege versuchte KORDA (*Compt. rend.* [1895] 1, 615) die Verbrennung der Kohle elektromotorisch auszunutzen. Er fand, daß  $\text{BaO}_2$  auf einem Platinblech als Träger bei Rotglut mit Kohle in Berührung gebracht, eine elektromotorische Kraft von 0.85—1.0 Volt zwischen Kohle und Platin erzeugt, wobei jedenfalls wohl das zuerst zu  $\text{BaO}$  reduzierte  $\text{BaO}_2$  die Rolle der neutralen, die Elektroden trennenden elektrolytischen Substanz spielt, ohne die ja die Reaktion keine elektromotorische Wirksamkeit äußern könnte. Der innere Widerstand eines solchen Elementes zeigte sich im beobachteten Falle gleich 13.6 Ohm. Analoge Experimente mit den Dioxyden von Cu, Pb, Mn ergaben Kurzschluss, jedoch konnte mit  $\text{CuO}_2$  gegen Kohle eine Potentialdifferenz bis 1.1 Volt erreicht werden, wenn beide Substanzen durch eine Schicht  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrennt wurden, die im geschmolzenen Zustande den elektrolytisch leitenden Vermittler abgibt. Ein solches Element hatte 3.2 Ohm inneren Widerstand.

HERING (*Electrician* [1895] 34, No. 878, S. 597) berichtet über ein Experiment, welches dasselbe Ziel vor Augen hat: Zwei mit Platinmohr überzogene Elementkohlen wurden die eine in Leuchtgas, die andere in Luft mit den resp. Gasen beladen und sandten dann, in verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getaucht, einen Strom durch einen sie verbindenden Draht, der eine Kompaßnadel ablenkte. Spannungsmessungen wurden nicht vorgenommen.

An dem GROVE'schen Element ( $\text{Zn} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3 - \text{Pt}$ ) hat IHLE (*Zeitschr. f. Elektrochemie* [1895] 2, 174) den Einfluß der salpetrigen Säure in der Salpetersäure studiert und die interessante Thatsache gefunden, daß deren Gegenwart für die hohe elektromotorische Kraft des Elementes von 1.8 Volt bedingend ist, während salpetrigsäurefreie Salpetersäure bis in die höchsten Konzentrationen lediglich die Spannung des SMEE-Elementes 0.7 Volt liefert. Die Vorschrift, konz. Salpetersäure zur Zusammenstellung des GROVE-Elementes zu benutzen, erklärt sich sonach daraus, daß eben diese salpetrige Säure enthält.

BOLTON (*Zeitschr. f. Elektrochemie* [1895] 2, 5) hat an dem in der Praxis viel verwendeten CALLAUD-Element ( $\text{Zn} - \text{ZnSO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{Cu}$ ) eine wesentliche Verbesserung angebracht. Durch Diffusion der  $\text{CuSO}_4$ -Lösung an die Zn-Elektrode wurde diese nämlich bisher sehr bald mit einem Cu-Überzug versehen, der die Wirksamkeit des Elementes völlig aufhebt, weshalb die Zn-Elektroden häufig gereinigt werden mußten. BOLTON setzte nun den Lösungen eines oder beider Elektrolyte Gelatine zu, so daß dieselben bei der Gebrauchstemperatur erstarrt sind, was der elektromotorischen Wirksamkeit gar keinen Eintrag thut, während der innere Widerstand nur um ca. 10% erhöht wird. Dafür wird jedoch die Diffusion des  $\text{CuSO}_4$  zum Zn soweit behoben, als wenn das Element absolut erschütterungsfrei stünde. Auch können Strömungen durch Temperaturdifferenzen nicht stattfinden. Um übrigens das Vordringen des  $\text{CuSO}_4$  zum Zn völlig zu hindern, dienen einige Zn-Schnitzel, die auf der Grenzfläche der beiden Elektrolyte ausgebreitet werden. Die Spannung des Elementes bleibt 1.03 Volt mit oder ohne Gelatinierung der Lösungen.

Um die mannigfachen Mängel der Bleiakkumulatoren zu umgehen, sind einige neue Konstruktionen in Vorschlag gebracht worden. In engster Anlehnung an die Bleisammler verwendet DARRIEUS (Deutsches Reichspatent No. 81080 vom 3. Jan. 1894) an Stelle der Bleischwamm-Anode eine solche von Antimonschwamm, die auf chemischem oder elektrolytischem Wege formiert wird, während die Superoxydkathode entweder wie früher aus Bleisuperoxyd



oder aber aus Oxyden des Antimons gebildet wird. Über die Spannung finden sich keine Daten, auch liegen noch keine Angaben aus der Praxis vor, die ein Urteil über die Brauchbarkeit erlauben.

Ein ganz neues reversibles, elektrolytisches System hat sich PLATNER (Deutsches Reichspatent No. 81494) als Stromsampler patentieren lassen: Zwischen einer Zn- und einer C-Elektrode befindet sich Natriumferricyanid als Elektrolyt. Verbindet man die beiden Elektroden leitend, so erweist sich Zn als Anode und C als Kathode; ein in diesem Sinne fließender Strom verwandelt dann an der C-Kathode das  $\text{Na}_3\text{FeCy}_6$  in  $\text{Na}_4\text{FeCy}_6$ , während an der Zn-Anode sich  $\text{Zn}_2\text{FeCy}_6$  als pulveriger Ansatz bildet. Ein solches Element ist wegen der depolarisierenden Wirkung des  $\text{Na}_3\text{FeCy}_6$  konstant und läßt sich, wenn dieses völlig in  $\text{Na}_4\text{FeCy}_6$  verwandelt ist, durch einen Strom von entgegengesetzter Richtung regenerieren, der am Zn als Kathode  $\text{Zn}_2\text{FeCy}_6$  zu Zn reduziert, während das  $\text{Na}_4\text{FeCy}_6$  von der C-Anode aus wieder zu  $\text{Na}_3\text{FeCy}_6$  oxydiert wird.

Eine weitere Konstruktion, die von POINCARÉ (*Compt. rend.* [1895] **120**, I, 611) erdacht ist, dürfte wegen der Verwendung von Quecksilber als Elektroden nur theoretisches Interesse besitzen. Die Zellen enthalten NaJ-Lösung als Elektrolyt, welches beim Laden mit der Hg-Kathode Natriumamalgam, mit der Hg-Anode Quecksilberjodid bildet, welches im NaJ löslich ist und infolgedessen die Leitung nicht stört, was bei Verwendung von NaBr oder NaCl als Elektrolyt eintritt. Die Kapazität wird auf 10 Amp.-Stunden pro 1 kg (also gleich der der gewöhnlichen Pb-Akkumulatoren) angegeben, die Spannung zu 1.85 Volt, welche aber im Laufe der Entladung langsam abnimmt.

## II. Elektrolyse.

Die Strommessung mit Hilfe des elektrochemischen Äquivalents des einwertigen Quecksilbers läßt sich nach BOLTON (*Zeitschr. f. Elektrochemie* [1895] **2**, 73) mit Vorteil dem Silbervoltameter gegenüber ausführen, da die Menge des an der Kathode abgeschiedenen Metalles etwa um 87% größer ist, als bei jenen. Die Konstatierung der Gewichtszunahme der Hg-Kathode, wie die Abnahme der Anode wird in einfacher Weise dadurch bewerkstelligt, daß das Quecksilber aus den pfeifenkopfförmlich gebauten Elektroden durch eine mit Fließpapier ausgelegte Rinne in ein Wägegläschen gegossen wird. Die gegenseitige Kontrolle zweier solcher Merkurovoltameter ergab Fehler im Betrage von 0.1% in maximo.

Ein Voltameter, bei dem die Jodabscheidung zur Strommessung verwandt wird, empfiehlt HERROUN (Vortrag v. d. Phys. Society, London, Mai 1895). Als Elektrolyt dient hier  $\text{ZnJ}_2$ , welches zwischen einer Zn-Kathode und Pt-Anode elektrolysiert an letzterer Jod abscheidet, dessen Menge nach Herausheben der Zn-Elektrode sofort nach Schluß der Messung durch Titration mit Thiosulfat bestimmt wird. Der Titer des letzteren kann zweckmäßig so eingestellt werden, daß die Coulombs mit den Volumtheilen in einfacher Beziehung stehen. Die dieser Methode anhaftenden Fehler, wesentlich in der sekundären Einwirkung des Anions auf die Kathode bestehend, lassen sie für Präzisionsmessungen nicht geeignet erscheinen.

OETTEL hat gelegentlich weiter unten zu berichtender Versuche eine Verbesserung des gewöhnlichen Knallgasvoltameters ersonnen, bei welchem nicht



$\text{H}_2\text{SO}_4$ , sondern  $\text{NaOH}$  in verdünnter Lösung (1:7) als Elektrolyt dient und die Elektroden statt aus Platin aus Nickel bestehen, welches sich monatelang unverändert erhält und den Apparat ohne besondere Kosten mit großen Elektroden und entsprechend sehr kleinem inneren Widerstand herzustellen gestattet.

Die Anwendung elektrolytischer Methoden zur Gewinnung chemischer Verbindungen bildet bereits das Ziel einer großen Zahl von Untersuchungen.

So wird die Wasserstoffabscheidung an der Kathode in wässrigen Lösungen von Nichteinktrolyten zur Reduktion benutzt, wonach STRAUB (Deutsches Reichspatent No. 79731) aus Nitroverbindungen die entsprechenden Hydrazokörper gewinnt. Analog benutzt FOELSING (*Zeitschr. f. Elektrochemie* [1895] 2, 30) die oxydierende Anodenwirkung zur Gewinnung von Hämatein aus Blauholz- und Brasileïn aus Rotholzabkochung.

Die günstigsten Bildungsbedingungen von Überschwefelsäure durch Elektrolyse von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  haben ELBS und SCHÖNHERR (*Zeitschr. f. Elektrochemie* [1895] 1, 417 und 468) untersucht. Nach ihnen ist die beste Konzentration eine 55.6%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (spez. Gew. = 1.45), mit der man bei Anwendung der günstigsten Stromdichte von 100 Amp. pro Quadratdezimeter bis zu 50% des elektrolysierenden Stromes zur Bildung von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  verwerten kann. Es ist notwendig, die Anode mit einer Thonzelle zu umgeben und gut zu kühlen.

Die konzentrierteste Lösung von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  wurde aus Schwefelsäure von 1.3 spez. Gew., wenn auch mit geringerer Stromökonomie, gewonnen und enthielt 373.9 g  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  pro Liter. Im allgemeinen ist die Anreicherung der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  nicht der Zeit der Elektrolyse proportional, sondern wird um so langsamer, je mehr bereits gebildet ist. Die günstigsten Stromdichten nehmen mit steigender Konzentration der zu elektrolysierenden  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab.

Im Anschluß an diese Untersuchungen weisen die Verf. nach (l. c. S. 473), daß für die Wirksamkeit der Bleiakumulatoren die  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  gar keine Rolle spielen könne, wie dies früher (1892) von DARRIEUS wahrscheinlich zu machen versucht worden; hier können nachweisbare Mengen von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  sich nicht bilden.

Die Darstellung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  auf elektrolytischem Wege aus einer gesättigten Lösung von  $\text{NaHSO}_4$  hat sich LÖWENHERZ (D.R.P. 81404 [Jan. 1894]) patentieren lassen. Er verwendet ca. 15 Volt Spannung und eine Stromdichte von 3—6 Amp. pro Quadratcentimeter, wobei er ebenfalls den Anodenraum mit einer Thonzelle abschließt und gute Kühlung vorschreibt.

Über die Gewinnung unterchlorigsaurer und chlorsaurer Salze bei der Elektrolyse von Chloriden hat OETTEL (*Zeitschr. f. Elektrochemie* [1895] 1, 354 und 474) ausführliche und erfolgreiche Untersuchungen angestellt. Zunächst wurden neutrale Chloridlaugen elektrolysiert und konstatiert, daß sich sowohl in der Kälte wie in der Wärme neben einander Chlorat und Hypochlorit bilden, so dass die allgemeine Ansicht, daß in der Kälte nur letzteres, in der Wärme ersteres entsteht, nicht zutrifft, was auch durch einige rein chemische Versuche bestätigt wird. Darnach entsteht Chlorat nur durch Einwirkung überschüssigen Chlors auf Hypochlorit. Bei der Elektrolyse in neutraler Lösung wird zunächst an der Anode Hypochlorit gebildet, dessen Gehalt bis höchstens 17 g  $\text{KClO}$  pro Liter (= 13 g bleichenden Chlors) steigen kann, da weiteres Hypochlorit durch die Reduktionswirkung an der Kathode in Chlorid zurückver-

wandelt wird. Es muß bemerkt werden, daß zwischen Anoden- und Kathodenraum kein Diaphragma benutzt wird.

Weitere Versuche ergaben, daß ein Zusatz von freiem Alkali zur Chloridlauge die Ausbeute an  $\text{KClO}_3$  ganz erheblich steigerte, während die Menge des entstehenden  $\text{KClO}$  entsprechend abnahm, was wohl theoretisch dadurch erklärt werden dürfte (d. Ref.), daß hier an der Anode  $\text{Cl-}$  und  $\text{OH-Ionen}$  gleichzeitig auftreten, deren Einwirkung auf einander und auf den in der Nähe befindlichen Elektrolyten leichter die Bildung des hohen Oxydationsproduktes  $\text{KClO}_3$  herbeiführt, als wenn die oxydierenden  $\text{OH-Ionen}$  fehlen, wie dies in neutraler Lösung der Fall ist. Damit steht auch im Einklang, daß die Ausbeuten an  $\text{KClO}_3$  bis zu einem gewissen Grade mit der Menge des freien Alkalis steigen, wie folgende Tabelle zeigt:

20%ige Chloridlauge	neutral	1%	2%	4% KOH
Bleichendes Cl	1.23	0.945	0.096	0.075 g
Verhältnis $\frac{\text{Chlorat}}{\text{Hypochlorid}}$	17 : 83	51 : 49	95 : 5	95 : 5

Durch Einschalten seines oben erwähnten Knallgasvoltameters in den Stromkreis ergab sich, daß bei den günstigsten Bildungsverhältnissen von  $\text{KClO}_3$  etwa 70% der Stromenergie nutzbar gemacht wurden, während der Rest zur Zersetzung des Wassers verloren geht.

Erhöhung der Temperatur wirkt in derselben Richtung, wie Alkalizusatz, d. h. das Verhältnis Chlorat : Hypochlorit wächst, was für obige Erklärung spricht, indem durch erhöhte Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit der  $\text{Cl-}$  und  $\text{OH-Ionen}$  auf einander zunimmt. Jedoch ist Temperaturerhöhung für die Ökonomie des Prozesses ungünstig, da mehr Strom zur Wasserzersetzung verbraucht wird. Die Stromdichte wird zur Vermeidung von Reduktionsverlusten an der Kathode möglichst hoch gewählt, an der Anode besser niedrig, da dann weniger Strom zur Wasserzersetzung verbraucht wird, jedoch ist für letzteres die Wahl von Temperatur und Alkalinität mitbestimmend. Daß die elektrolytische Gewinnung von  $\text{KClO}_3$  hiernach gut und bequem ohne Diaphragma ausführbar ist, geht aus einem zum Schluß vom Verf. angeführten Dauerversuch hervor, in welchem er als Lauge eine 20%  $\text{KCl} + 2\%$   $\text{KOH}$  enthaltende Lösung bei 15—22° zwischen zwei Nickelnkathoden und einer Platinanode mit einer Stromdichte von 700 Amp. pro Quadratdezimeter an beiden Elektroden und 3.3 Volt elektrolysiert; hierbei ist die Lauge in einigen Stunden mit  $\text{KClO}_3$  gesättigt und läßt bei weiterem Betriebe das Salz in großer Reinheit kontinuierlich ausfallen. Hiernach berechnet der Verf. unter Annahme einer ca. 50%igen Stromausbeute pro 1 kg  $\text{KClO}_3$  11.3 Pferdekraftstunden

Auf der Gewinnung von Hypochlorit aus Chloridlaugen basiert der von HERMITE (*Bull. d. l. soc. internat. des Électriciens* [1895] 12, No. 115, S. 51) erdachte Prozeß, durch Elektrolyse von Meerwasser ein billiges Mittel herzustellen, um in größerem Umfange z. B. Kanalisationsanlagen von Städten zu desinfizieren. Die großen Erwartungen, die sich an die Ausführung dieser Idee knüpften, scheinen sich jedoch nur zum Teil zu erfüllen, da erstens die Wirksamkeit der Desinfektionslauge rapide mit der Zeit abnimmt und auch die



sterilisierende Kraft des „Hermitins“ den Anforderungen einer durchgreifenden Desinfektion nicht gewachsen ist.

COCHU und LENZ (*Zeitschr. f. Elektrochemie* [1895] 2, 25) haben mit Erfolg die aussichtsvolle Idee von HÖPFNER experimentell verbessert, das Kupfer elektrolytisch aus Kupferchlorürlösung zu gewinnen, wobei wegen der Einwertigkeit des Kupfers eine gegebene elektrische Energiemenge doppelt so viel Metall abscheidet, als aus Sulfatlösung. Das von HÖPFNER vorgeschriebene, für die Praxis unvorteilhafte Diaphragma zwischen C-Anode und Cu-Kathode liefs sich dadurch vermeiden, dafs das gröfsere spezifische Gewicht der an der Anode entstehenden Chloridlösung benutzt wurde, dieselbe unter die Chlorürlösung zu lagern und demgemäfs die Kathode von der Oberfläche an nur bis zur Mitte des Gefäfses herabreichen zu lassen.

Ferner wurde auch einer Zersetzung des sich bildenden Chlorides durch den elektrolysierenden Strom dadurch vorgebeugt, dafs die Spannung desselben nach dem KILIANI-FREUDENBERG'schen Prinzip unterhalb der für die Chloridzersetzung erforderlichen gehalten wurde, wodurch der ganze Strom zu der ökonomischeren Arbeitsleistung der Chlorürzersetzung nutzbar gemacht wurde. Durch Zusatz von NaCl-Lösung zum Elektrolyten wurde erreicht, dafs der Metallniederschlag sich gut zusammenhängend und chlorürfrei absetzt. Als günstigste Konzentration wurde ein NaCl-Gehalt von 50 cm<sup>3</sup> gesättigter Lösung (3 : 10) und ein Cu-Gehalt von 4 g pro Liter ermittelt. Die an der Anode gebildete und abzapfbare Chloridlauge wird in bekannter Weise zur Extraktion von Kupfererzen benutzt und als Chlorür von neuem in den Prozess eingeführt.

#### Theoretisches.

Die Leitfähigkeit einiger Salze in Acetonlösung ist von v. LASZCZYNSKI (*Zeitschr. f. Elektrochemie* [1895] 2, 55) zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht worden. Es ergab sich, dafs solche Lösungen sehr viel schlechter leiteten als wässerige, dagegen anscheinend die Grenzwerte für unendliche Verdünnung höher als bei wässerigen Lösungen liegen, wie sich jedenfalls bei KJ-Lösung sicher ergeben hat. Daraus geht zunächst hervor, dafs der Dissoziationsgrad in Acetonlösung viel kleiner als in wässriger ist, dafs dagegen die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen in Wasser kleiner als in Aceton ist. Dies erklärt der Verf. aus der geringeren inneren Reibung des Acetons gegenüber Wasser, eine Ansicht, deren Unhaltbarkeit jedoch erwiesen ist. Die zum Beleg angeführte Reihenfolge:

KJ-Lösung in	$\mu_{\infty}$	Innere Reibung
Äthylalkohol	46.1	112
Wasser	121.6	100
Aceton	160.0	22

spricht sofort gegen die Ansicht des Verf., wenn man die Methylalkohollösung nach VÖLLMER's Messungen (*Wied. Ann.* [1894] 52, 354) einfügt, deren  $\mu_{\infty} = 89.6$  innere Reibung = 39 ist. Die untersuchten Salze sind KJ, LiCl, KCNS, NaCNS, NH<sub>4</sub>CNS, HgCl<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub>; nur bei dem ersten ergab die Untersuchung eine anscheinende Konvergenz der Leitfähigkeit mit der Verdünnung zu einem in obiger Reihe angeführten Grenzwert für die  $\infty$ -Verdünnung.



KNOX (*Wied. Ann.* [1895] **54**, 44) untersuchte die Leitfähigkeit wässriger Lösungen von Kohlensäure bei Sättigungsdrucken von  $2\text{--}\frac{1}{40}$  Atmosphären. Die sehr sorgfältige Arbeit (aus dem Strafsburger Laboratorium von F. KOHLRAUSCH) stellt zunächst für die Versuchstemperaturen die Leitfähigkeit der Lösungen fest, und ermittelt dann den Temperaturkoeffizienten, der hier wegen der gleichzeitigen Gehaltsänderung der Lösung an  $\text{CO}_2$  eine kompliziertere Bedeutung als sonst hat. Weiter erweist sich das OSTWALD'sche Verdünnungsgesetz bis zu einem Molekulargehalt von 0.01 pro Liter als gültig, während bei größeren Verdünnungen die Werte des Dissoziationskoeffizienten nicht mehr konstant bleiben, sondern wachsen, wie das bei zweibasischen Säuren infolge von Abdissoziation des zweiten H-Ions die Regel ist, und auch hier wohl zur Erklärung dienen dürfte (d. Ref.). Die Zunahme der Leitfähigkeit des reinen Wassers, wenn es vom Vakuum in die Atmosphäre gebracht wird, entspricht nach den Messungen von KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER genau derjenigen, die die Zahlen des Verf. aus dem Partialdruck der  $\text{CO}_2$  in der Luft berechnen lassen.

KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER (*Wied. Ann.* [1895] **54**, 385) hatten bei Gelegenheit ihrer Untersuchung über reines Wasser die Thatsache beobachtet, daß Ströme von konstanter Richtung den Widerstand von elektrolytischen Lösungen wesentlich ändern und finden hierfür die Ursache bei Neutralsalzlösungen darin, daß infolge der Elektrolyse an den Elektroden Säure und Basis gebildet werden, deren äquivalente Leitfähigkeit bedeutend größer als die des Salzes ist. Bei fortgesetzter Elektrolyse wachsen die Bereiche von Säure und Basis, die zunächst noch durch eine Salzschieht leitend verbunden waren, und wenn sie sich berühren, so tritt dort durch das Zusammentreffen der H- und OH-Ionen die Bildung von reinem Wasser ein, wodurch die Leitfähigkeit dann auf einen niedrigsten Wert sinkt. Versuche mit Lösungen, die unter Zusatz eines Indikatorfarbstoffes elektrolysiert wurden, bestätigten die Erklärung vollständig.

Zu ganz identischen Resultaten gelangt WARBURG (*Wied. Ann.* [1895] **54**, 396) bei seinen Studien über elektrische Leitung und Konvektion in schwach leitenden Lösungen und führt auch nach seinen Erfahrungen an notorischen Elektrolyten das analoge Verhalten von als Nichtleiter geltenden Stoffen, wie Xylol, Anilin, Amylalkohol, auf dieselbe Ursache zurück, nämlich auf elektrolytische Leitung.

Eine sehr sorgfältige Untersuchung über die Frage, ob und inwieweit der aus der elektrolytischen Leitfähigkeit zu berechnende Dissoziationsgrad mit dem nach dem Massenwirkungsgesetz auf Grund der NERNST'schen Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung ermittelten übereinstimmt, verdankt man NOYES und ANSER (*Zeitschr. phys. Chem.* [1895] **16**, 125). Thallochlorid, -rhodanid und -bromat wurden behufs Untersuchung ihrer gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussung zu den drei möglichen verschiedenen Paaren kombiniert und ihre Löslichkeitsänderung im Vergleich zur Löslichkeit der einzelnen Salze durch genaue Analysen bestimmt, während gleichzeitig in bekannter Weise die Leitfähigkeit ermittelt wurde. Die aus beiden ganz unabhängigen Methoden zu berechnenden Dissoziationsgrade zeigen eine vorzügliche Übereinstimmung, wie die folgende kleine Tabelle, die der Arbeit entnommen ist, lehrt:

Salz	Dissoz. aus Löslichkeit	Dissoz. aus Leitfähigkeit
TlCl	86.5	86.6
TlSCN	86.6	85.6
TlBrO <sub>3</sub>	90.2	89.0

Dies schöne Resultat schafft zugleich eine Unsicherheit aus der Welt, die durch eine frühere Kontroverse zwischen ARRHENIUS und NOYES aufgetaucht war, nämlich über die Zuverlässigkeit der nach der einen resp. anderen Methode gefundenen Dissoziationsgrade, die sich nun also beide als gleichwertig ergeben.

Über die Abhängigkeit des Dissoziationszustandes einiger schwacher Säuren von der Temperatur hat JAHN (*Zeitschr. phys. Chem.* [1895] 16, 72) Versuche von SCHRÖDER anstellen lassen, aus dessen Daten er zunächst findet, daß die Dissoziationskoeffizienten der niederen Glieder der Fettsäurereihe von der Temperatur sehr wenig abhängig sind, mithin bei diesen die mit der Temperatur wachsende Leitfähigkeit durch Vermehrung der Ionenbeweglichkeit so gut wie ausschliesslich bewirkt wird. Die dem Temperaturkoeffizienten der Dissoziationskonstante bekanntlich proportionale Dissoziationswärme ist somit in diesen Fällen sehr klein, wie berechnet wird, und stimmt der Größenordnung nach mit den früher von ARRHENIUS berechneten überein.

GOLDSTEIN (*Wied. Ann.* [1895] 54, 371) hat die höchst interessante Entdeckung gemacht, daß Kathodenstrahlen im Vakuum die meisten Alkalisalze derart verändern, daß sie gewisse mehr und minder intensive Färbungen annehmen, die sich zum Teil längere Zeit selbst an der Luft erhalten. NaCl z. B. geht zuerst in eine braune Modifikation über, die bei intensiverer Bestrahlung dunkelblau wird. Über das Wesen dieser Veränderungen konstatierte der Verf. nur, daß sie nicht von irgendwelchen Mitwirkungen von Verunreinigung herrühre und weist die Möglichkeit chemischer Veränderungen von der Hand, wie die Bildung eines Subhaloïdes, da beim Lösen in Wasser keinerlei Gasentwicklung zu beobachten sei.

Dagegen finden WIEDEMANN und SCHMIDT (*Wied. Ann.* [1895] 54, 620), daß derartig veränderte Salze im Wasser eine deutlich alkalische Reaktion hervorbringen, demnach eine, wenn auch geringe, Reduktion der Grund der Farbänderungen ist, also eine chemische Veränderung vorliegt. Immerhin ist es höchst merkwürdig, wie derartig geringe Änderungen der Zusammensetzung so intensive Farbänderungen hervorrufen können, und man wird unwillkürlich an die Beobachtungen von CAREY LEA über die mannigfach gefärbten Silber-„photochloride“ erinnert, die ja auch trotz der mannigfachsten Farben in ihrer Zusammensetzung kaum nachweisbar variieren (d. Ref.).

Der LE BLANC'schen Theorie der galvanischen Polarisierung, die auf Grund spezieller Anschauungen, insbesondere einer Haftintensität der elektrischen Ladung an den Ionen, die verschiedenen Erscheinungen des Gebietes erklärt, stellen JAHN und SCHÖNROCK (*Zeitschr. phys. Chem.* [1895] 16, 45) eine abweichende, möglichst allgemein gehaltene gegenüber, die auf rein thermodynamischer Grundlage, nur mit Benutzung der Gastheorie der festen und flüssigen Lösungen, die Erscheinungen der Polarisierung zu entwickeln sucht. Es ergibt

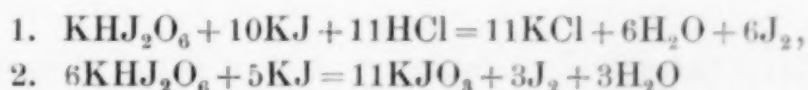
sich, daß die experimentellen Ergebnisse LE BLANC's auch mit diesen theoretischen Entwicklungen in Einklang stehen und daß die Frage, ob die Wasserversetzung, welche der Strom in vielen Elektrolyten hervorruft, nach LE BLANC primär oder nach den Verf. sekundär ist, mit Hilfe der Polarisationswerte nicht entschieden werden könne.

Göttingen, 2. August 1895.

### Analytische Chemie.

**Kaliumbijodat, ein Urmaß von ausgedehntester Anwendbarkeit,** von C. MENICKE. (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 2—7.)

Verf. empfiehlt das von C. v. THAN in die Maßanalyse eingeführte und von E. MERCK in sehr reinem Zustande gelieferte Kaliumbijodat,  $\text{KJO}_3\text{HJO}_3$ , als Urmaß für die verschiedensten Titerflüssigkeiten. Die beiden Umsetzungsgleichungen:



gestatten einerseits aus dem Verhältnis der abgeschiedenen Jodmengen die Reinheit des Präparates zu prüfen, andererseits, wenn diese einmal festgestellt ist, auch unbekannte Jodlösungen festzustellen. Die Gleichung 1 vermittelt den Übergang zur Alkalimetrie, indem man die in einer Lösung vorhandene freie Säure durch die von derselben frei gemachten Jodmenge bestimmt. — Die durch schwefligsaures Natrium reduzierte Kaliumbijodatlösung kann statt Kochsalzlösungen zum Einstellen von Silberlösungen dienen. Endlich kann dieselbe Urtitersubstanz auch in der Alkalimetrie Verwendung finden, da Kaliumbijodat unter Zusatz von Phenophtalein mit Alkali titriert ebenso scharfe Werte giebt, wie das sonst zu diesem Zwecke vielfach angewandte Kaliumtetroxalat.

Rosenheim.

**Über Fehlerquellen in der Alkalimetrie,** von P. DOBRENIER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 259—262.)

Verf. sucht im Gegensatz zu SCHEIDING (*Diese Zeitschr.* 8, 470) zu zeigen, daß man eine Lauge, die einen relativ hohen Gehalt an Karbonat besitzt, bei Benutzung von Phenophtalein als Indikator auch als Normallauge anwenden kann und daß man mit derselben auch direkte Titration von Säuren bei gewöhnlicher Temperatur ausführen darf.

Rosenheim.

**Verfahren zur Trennung des Kalkes von Strontian und Baryt,** von M. J. DUPASQUIER. (*Bull. Soc. Chim.* 13, 678.)

Das Verfahren beruht auf der Umsetzung des Calciumsulfates mit weinsaurem Alkali, und der Löslichkeit des gebildeten weinsauren Kalkes in verdünnten Mineralsäuren. Strontian und Baryumsulfat werden durch weinsaures Alkali in Gegenwart von Ammonsulfat nicht verändert.

E. Thiele.



**Über die Bestimmung von Ameisensäure durch Titration mit Kaliumpermanganat**, von H. C. JONES. (*Amer. Chem. Journ.* 17, 539.)

Die mit Soda alkalisierte warme Lösung der Ameisensäure wurde mit überschüssiger Permanganatnormallösung versetzt, mit  $H_2SO_4$  angesäuert, ein gemessenes Volum Oxalsäurelösung zugesetzt, und der Überschuss der letzteren mit Normalpermanganatlösung zurücktitriert.

*E. Thiele.*

**Darstellung der Thioessigsäure, deren Bedeutung für gerichtlich-chemische Untersuchungen**, von R. SCHIFF. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* [1895] 28, 1204—1206.)

Verf. giebt einige Vorschriften zur Darstellung der von ihm (*Diese Zeitschr.* 8, 406) als Ersatz für Schwefelwasserstoff empfohlenen Thioessigsäure aus Phosphorpentasulfid und Eisessig und hebt ihre Bedeutung für gerichtliche Arsenprüfungen hervor, da sie, im Gegensatz zum Schwefelwasserstoffgas, stets arsenfrei sei und beim bloßen Kochen sogar Arsensäure quantitativ fälle.

*Rosenheim.*

**Über die Trennung der löslichen, verbindungs-fähigen und hydraulischen Kieselsäure von der quarzartigen**, von WILHELM MICHAELIS. (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 1422—1423.)

Verf. verwendet an Stelle der üblichen Sodalösung zur Trennung der Kieselsäure vom Quarz 10%ige Natronlauge und vertritt die Ansicht, daß in dieser Konzentration die Lauge Quarz nicht löst. Die gegenteilige Behauptung glaubt er auf einen Irrtum zurückführen zu können, hervorgerufen dadurch, daß staubfreier Quarz durchs Filter geht.

*Rosenheim.*

**Beitrag zur Salpetersäurebestimmung**, von RICHARD BERGER. (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 15.)

**Vereinfachte Methode der Phosphorsäurebestimmung mittelst Molybdänlösungen**, von J. HANAMANN. (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 553.)

Verf. fällt die Phosphorsäure mit einer Lösung, die auf 100 g Molybdänsäure 1 l 10%iges Ammoniak und  $1\frac{1}{2}$  l Salpetersäure (D. 1.246) enthält, unter halbstündigem Umrühren in der Kälte. Der Niederschlag, der alle Phosphorsäure enthält, wird nach dem Auswaschen mit Ammoniaksalpeter und Salpetersäure schwach geglüht. Er nimmt dann eine rein schwarze Farbe an und enthält konstant 4.018% Phosphorsäure. Die Methode eignet sich zur Untersuchung hochgradiger und eisenreicher Phosphate und Ackererden. Die Resultate zeigen vorzügliche Übereinstimmung mit den üblichen Methoden.

*Rosenheim.*

**Über die quantitative Bestimmung kleiner Mengen von Arsen**, von AD. CARNOT. (*Compt. rend.* 121, 20.)

Verf. fällt das Arsen als Sulfid, löst in heißem Ammoniak und oxydiert bei Gegenwart von Silbernitrat durch Wasserstoffsuperoxyd zu Arsensäure. Nach Fällung des überschüssigen Silbernitrates mit Salzsäure und Abfiltrieren wird die Arsensäure durch Wismutnitrat gefällt und als Wismutarseniat auf gewogenem Filter bestimmt.

*E. Thiele.*

**Über Erscheinungen bei Fällung des Antimons aus Brechweinsteinlösungen**, von J. H. LONG. (*Chem. News* 72, 32, 43, 53.)

Beim Versetzen einer Lösung von Kaliumantimonyltartrat mit Alkalisulfaten, -chloriden, -nitraten oder -oxalaten entsteht selbst beim Erwärmen kein Niederschlag. Karbonate, Acetate, Phosphate, Borate, Thiosulfate, Sulfite,

Wolframate und einige andere Salze erzeugen in der Kälte keinen direkten Niederschlag; doch bildet sich ein solcher beim Stehen der Lösung und beim Erwärmen. Dieser Niederschlag besteht in fast allen Fällen aus Antimonhydroxyd und seine Menge hängt ab von der Zeit, Temperatur und Menge des zugefügten Salzes. Verf. führte in dieser Richtung eine Reihe von Versuchen aus, indem er die Menge des gebildeten Niederschlages bestimmte und zugleich in verschiedenen Fällen auch die optische Aktivität der betreffenden Lösungen untersuchte. Für die in den meisten Fällen anzunehmenden Zwischenstufen des chemischen Vorganges bei der Fällung werden verschiedene Formeln aufgestellt.

*E. Thiele.*

**Über die Schwefelbestimmung in Schwefelkiesen,** von ALEX. V. ASBÖTH.  
(*Chem. Ztg.* [1895] **19**, 598.)

Verf. prüft die Methoden zur Schwefelbestimmung von FRANK JOHNSON (Oxydation mit Kaliumchlorat und Salpetersäure), FRESSENIUS (Schmelzen mit Soda und Salpeter) und HOEHNEL-GLASER (Oxydation mit Natriumsuperoxyd) und giebt insbesondere für technische Bestimmungen der letzteren den Vorzug.

*Rosenheim.*

**Zur Gehaltbestimmung der rauchenden Schwefelsäure,** von G. LUNGE.  
(*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 221—222.)

Man bringt im allgemeinen bei der Gehaltbestimmung rauchender Schwefelsäure den jodometrisch ermittelten Schwefligsäuregehalt von der alkalimetrisch festgestellten Gesamtacidität in Abzug. Zu letzterem Zweck ist als Indikator Methylorange am geeignetsten, doch muß dabei beachtet werden, daß schweflige Säure diesem Indikator gegenüber den Farbumschlag schon bei Bildung des sauren Salzes  $\text{NaHSO}_3$  zeigt.

*Rosenheim.*

**Zur elektrolytischen Bestimmung des Mangans,** von M. GRÄGER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 253—254.)

Der nach Angaben von RÜDORF elektrolytisch aus Mangansalzen gefällte und bei  $60^\circ$  getrocknete Niederschlag hat nicht, wie dieser annimmt, die Zusammensetzung  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , sondern enthält, wie Verf. jodometrisch nachweist, nur 94.2—96.3% des hierfür berechneten Sauerstoffes.

*Rosenheim.*

**Volumetrische Bestimmung von Chloroplatinaten: Bestimmung von Kalium, Ammoniak, Stickstoff und Platin,** von L. L. DE KONINCK.  
(*Chem. Ztg.* [1895] **19**, 901—902.)

Verf. bestimmt den Gesamtchlorgehalt von Kalium- und Ammoniumplatinchlorid und ermöglicht so die genaue Bestimmung von Kalium, Ammoniak und Platin. Zu obigem Zweck fällt er in der Lösung der Doppelsalze mit Calciumformiat das Platin aus, neutralisiert mit Calciumkarbonat und bestimmt in der filtrierten Flüssigkeit den Chlorgehalt mit titrierter Silberlösung und Kaliumchromat. Die Resultate der Methode sind sehr genau.

*Rosenheim.*



## Angewandte Chemie.

**Ein Vorlesungsversuch**, von J. VOLHARD. (*Lieb. Ann.* 284, 345—349.)

Apparatenanordnung zum Nachweis, daß Luft durch Verbrennen eines festen Körpers in ihrem Gewicht zunimmt und daß in den Verbrennungsprodukten der verbrannte Körper vorhanden ist. Im Original einzusehen.

*Rosenheim.*

**Untersuchungen von 8 Erden des Unteren Congo**, von E. STUYVAERT.

(*Bull. Acad. Belge* [1895] 30, 67—77.)

**Zur Mörtelanalyse**, von C. BÖTTINGER. (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 1044.)

Verf. macht den Versuch durch mechanische und chemische Analyse der Mörtel alter Bauten Schlüsse auf deren relatives Alter zu ziehen. *Rosenheim.*

**Über Fabrikation der Salpetersäure**, von P. E. HALLWELL. (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 18.)

Verf. beschreibt einen neuerdings von VALENTINER in die Technik eingeführten Destillationsapparat zur Darstellung von Salpetersäure unter vermindertem Druck. Der Apparat erfordert eine verhältnismäßig niedere Destillationstemperatur und gestattet, die Gewinnung einer fast chemisch reinen Säure in beinahe quantitativer Ausbeute.

*Rosenheim.*

**Mitteilungen aus der analytischen Praxis**, von H. NISSENSON und B. NEUMANN. (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 1141—1143.)

Verf. teilt eine Anzahl verbesserter Methoden mit zur Analyse folgender Hüttenprodukte: Weichblei, Hartblei, Werkblei, Bleiglanz, Blei- und Kupferstein. Bezüglich der Einzelheiten muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden.

*Rosenheim.*

**Das Gas einer Quelle in Percholdsdorf bei Wien**, von M. BAMBERGER.

(*Chem. Ztg.* [1895] 19, 1421.)

**Untersuchung über eine Ausblühung an den Bauziegeln der Campanide von San Giorgio Maggiore bei Venedig**, von N. WITT und O. ERNST.

(*Chem. Ind.* [1895] 18, 53.)

Die Analyse des Produktes, dessen Entstehung Verf. auf die Einwirkung des Meerwassers auf das Mauerwerk zurückführen, ergaben, daß im wesentlichen ein anderthalbfach kohlensaures Natron, als eine künstliche Trona, vorliege.

*Rosenheim.*

**Rückgewinnung von Silber aus silberhaltigen Lösungen**, von W. VENATOR.

(*Chem. Ztg.* [1895] 19, 77—78.)

Aus den beim Goldscheiden entfallenden Lösungen fällt Verf. das Silber nach Neutralisation mit Chlorkalium. Das Chlorsilber wird in Kochsalzlösung mit Eisenblech in Gegenwart von Quecksilber reduziert und aus dem entstandenen Amalgam das Silber durch Abpressen oder Abbrennen gewonnen.

*Rosenheim.*

**Die synthetischen Methoden der Cyankaliumfabrikation**, von N. CARO.

(*Chem. Ind.* [1895] 18, 244—246 und 287—293.)

Verf. unterzieht die Darstellungsmethoden des Cyankaliums 1. unter Anwendung von Ammoniak auf trockenem Wege, 2. unter Anwendung von atmosphärischem Stickstoff, 3. auf nassem Wege einer eingehenden kritischen Besprechung.

*Rosenheim.*



**Zusammensetzung und Verhalten von Dachschiefer,** von C. BÜTTINGER.  
(*Chem. Ztg.* [1895] 19, 1144.)

**Erfahrungen über den Plattenthurm LUNGE-ROHRMANN in der Schwefelsäurefabrikation,** von P. W. HOFMANN. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 407.)

**Über Flusssäure,** von HERÄUS. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 434.)

Verf. teilt mit, daß längere Zeit in Hartgummiflaschen aufbewahrte Flusssäure einen Verdampfungsrückstand zeigt. C. FRIEDHEIM führt denselben auf die dem Hartgummi beigemischten mineralischen Bestandteile zurück. *Rosenheim.*

**Über die Bedeutung des Calciumplumbats für die Erzeugung von Glas,**  
von GEORG KASSNER. (*Östr. Chem.- u. Techn.-Ztg.* [1895] 13, No. 13.)

**Die Karbide und das Acetylen vom technischen Standpunkt betrachtet,**  
von T. L. WILLSON und J. J. SUCKERT. (*Mon. scient.* [4] 9, 567.)

Einem kurzen historischen Überblick über die Darstellung der Karbide folgt eine eingehende Beschreibung des von T. L. WILLSON mit Hilfe des elektrischen Ofens dargestellten Calciumkarbides. Das Calciumkarbid,  $\text{CaC}_2$ , bildet eine braunschwarze Masse mit metallischem blauen oder braunen Bruch. Spez. Gew. 2.262. In trockener Luft ist es geruchlos und bleibt unverändert. Bis zur Weißglut erhitzt, bedeckt es sich nur oberflächlich mit einer Schicht von Kalk. Mit Wasser, Wasserdampf und Schnee bei  $-24^\circ$  zersetzt es sich sehr leicht unter Bildung von Acetylen. Bei hoher Temperatur wirkt Wasserdampf nicht ein. Alkohol und Ammoniakgas lassen sich leicht mit Calciumkarbid trocknen. In Chlorwasserstoffatmosphäre zersetzt es sich bei Rotglut unter Bildung von Kohle und geringer Menge eines gelben, ätherlöslichen Körpers. Gegen Benzol, Phenol, Anilin und verschiedene andere organische Körper ist es beständig. — Auf die von den Verf. gegebene ausführliche Beschreibung der Eigenschaften des Acetylen und seiner technischen Verwendbarkeit sei hier nur kurz hingewiesen. Verf. glauben, daß das Calciumkarbid zu einem Preise von 5 Dollars pro Tonne wird dargestellt werden können. Jetzt beträgt der Preis 7 Dollars pro Tonne. *E. Thiele.*

**Über die Beziehungen zwischen Schmelzbarkeit und Zusammensetzung der Steinkohlenaschen,** von E. PROST. (*Mon. scient.* [4] 9, 560.)

Verf. giebt die Analysenresultate von 23 verschiedenen Proben von Steinkohlenaschen. Ihrer Schmelzbarkeit nach werden sie in vier Klassen geteilt: 1. Aschen, schmelzbar bei ca.  $1160^\circ$ ; 2. solche, bei ca.  $1350^\circ$  schmelzbar; 3. solche, bei  $1450-1500^\circ$  schmelzbar; 4. Aschen, die bei letzterer Temperatur noch nicht schmelzen. Die Aschen bestehen aus verschiedenen Silikaten. Hauptsächlich enthalten sie Aluminium, daneben Eisen, Kalk, Magnesium und Alkalien. Die Schmelzbarkeit hängt ab von dem verhältnismäßigen Gehalt an Nickelsäure und Thonerde. Am wenigsten schmelzbar waren Aschen, die bei  $32-34\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $46-50\%$   $\text{SiO}_2$  enthielten. Ein Wechsel des Gehaltes der anderen Oxyde zeigte einen bedeutend geringeren Einfluß auf die Schmelzbarkeit der Aschen. *E. Thiele.*

**E. H. SANITER's Entschweflungs-Verfahren.** (*Stahl und Eisen* [1895] 15, 616.)

Das Verfahren SANITER's (Deutsches Reichspatent 73782) zur Entschwefelung von Eisen und Stahl will bekanntlich diesen Zweck dadurch erreichen, daß das schwefelhaltige Eisen mit einem Gemenge von Chlorealcium und Ätz-

kalk bei hoher Temperatur in Berührung gebracht wird. Es werden die Resultate von Versuchen mitgeteilt, welche unter Benutzung des genannten Verfahrens auf der Gussstahlfabrik von FRIEDR. KRUPP in Essen erzielt wurden. Die angeführten Analysen zeigen, daß in der That eine ziemlich weitgehende Entschwefelung erzielt werden kann, indem z. B. der Schwefelgehalt betrug

vor	nach
der Behandlung mit Calciumoxychlorid	
0.1 ‰	0.03 ‰
0.12 ‰	0.023 ‰
0.27 ‰	0.020 ‰
0.40 ‰	0.040 ‰

Indes scheint der vor dem Ausgießen des geschmolzenen Metalles stattfindende Ferromangan- bzw. Ferrosiliciumzusatz häufig wieder eine Erhöhung des Schwefelgehaltes herbeizuführen, dessen exakte Ermittlung übrigens auch mit gewissen, durch die wechselnde chemische Konstitution des Metalles bedingten Schwierigkeiten verbunden sein dürfte. *Heusler.*

**Über den Einfluß einiger Platinmetalle auf die Richtigkeit der bei den Gold-Inquartationsproben erzielbaren Resultate,** von E. PRIWOZNIK. (*Östr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* [1895] 43, 272.)

Wenn man, wie üblich, den Goldgehalt von Edelmetalllegierungen durch Auskochen mit Salpetersäure bestimmt, so thut ein Gehalt an Platin der Richtigkeit der Analyse keinen Eintrag, so lange er 2 ‰ nicht wesentlich übersteigt. Ist das letztere der Fall, so wird der Goldgehalt zu hoch gefunden, weil das Platin zum Teil ungelöst bleibt. Bei der Auflösung von platinhaltigem Silber in Salpetersäure hat Verf. die Bildung Silberplatinnitrit,  $\text{Ag}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ , beobachtet. Ist Palladium zugegen, so ist die salpetersaure Lösung tief reingelb bis rotbraun gefärbt, der Goldgehalt wird infolge der Löslichkeit des Palladiums in Salpetersäure richtig gefunden. *Heusler.*

**Über die Bestimmung des Aluminiums in Phosphaten,** von HENRI LASNE. (*Compt. rend.* 121, 63.)

Die Substanz wird in der üblichen Weise von Kieselsäure befreit und die Lösung bei Gegenwart von überschüssiger Phosphorsäure mit reinem Ätznatron behandelt, wobei nur Aluminium in Lösung bleibt, welches aus der abfiltrierten Lösung durch Ammoniumphosphat unter Zufügung von etwas Ammoniumacetat und Neutralisation mit Ammoniak gefällt wird. *E. Thiele.*

**Notizen zur Methode der Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL,** von O. KELLNER, O. BÖTTCHER und G. DIESSELHORST. (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 35—36.)

Verf. benützen zur Stickstoffbestimmung für landwirtschaftliche Zwecke ein Gemisch von konz. Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid, das mit etwas Quecksilber versetzt wird. Zur Austreibung des Ammoniaks bedienen sie sich der Natronlauge unter Zusatz von Zinkstaub. *Rosenheim.*

## Eine Atomgewichtsbestimmung des Kobalts.

Von

WALTHER HEMPEL und HERMANN THIELE.

Mit 3 Figuren im Text und 4 Tafeln.

(Diese Arbeit wurde als Inauguraldissertation an der Universität Basel benutzt und am 1. Dezember 1894 beendet.)

Die eigentümliche Stellung des Nickels und Kobalts in der periodischen Reihe hat seit langer Zeit Anlaß zu ausführlichen Diskussionen über die Atomgewichte der beiden Körper gegeben. KRÜSS hat sogar den elementaren Charakter derselben in Frage gestellt. Diese Ansicht ist durch die Arbeit von KRÜSS und Schmitt<sup>1</sup> für das Nickel und durch die von REMMLER<sup>2</sup> für das Kobalt gestützt worden.

Letztere Arbeit bildete den Ausgangspunkt für die vorliegende.

REMMLER hatte mit Brom versetztes Kobaltchlorür durch Kalilauge gefällt und das erhaltene Kobaltihydroxyd partiell durch Ammoniaklösungen verschiedener Konzentration gelöst. Aus den erhaltenen 25 Auszügen hat er reines Kobalt dargestellt und dieses einzeln zu den Atomgewichtsbestimmungen benutzt. Die einzelnen Fraktionen ergaben verschiedene Atomgewichte.

Merkwürdigerweise fällt oder steigt das Atomgewicht nicht stetig, sondern schwankt herauf und herunter.

Diese Thatsache ist von ihm in der Weise interpretiert worden, daß verschiedene Mengen eines unbekannten Elementes in den einzelnen Fraktionen enthalten seien. Es hat dadurch die von KRÜSS ausgesprochene Behauptung der Existenz eines dritten, noch unbekannten Elements eine starke Stütze erhalten. Bestätigt sich REMMLERS Beobachtung, so ist ohne weiteres klar, daß alle frühern Atomgewichtsbestimmungen des Nickels und des Kobalts fehlerhaft sein müssen.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 2, 234.

<sup>2</sup> Diese Zeitschr. 2, 221.



Die von REMMLER benutzte Methode der Fraktionierung hatte einerseits das Mißliche, daß nur geringe Mengen Kobalt bei den einzelnen Auszügen mit Ammoniak enthalten wurden, und daß ferner diese geringen Mengen durch die angewandte große Menge des Extraktionsmittels (10 l Ammoniaklösung gegenüber 1—2 g erhaltenen Co) voraussichtlich stark verunreinigt waren.

Wir haben es darum für die theoretische Chemie für bedeutsam gehalten, zu untersuchen, ob die REMMLER'schen Beobachtungen durch neue Versuche bestätigt werden können.

Aus den oben angeführten Gründen wurde in anderer, weiter unten angeführten Weise fraktioniert. Auch die Methode der Reinigung wurde etwas abgeändert.

#### Darstellung der Fractionen.

In einem Schwefelsäureballon wurden 3 Kilo Cobaltum chloratum (Gehe) in destilliertem Wasser gelöst und die mechanischen Unreinigkeiten durch Filtrieren entfernt. Alsdann wurde das Kobalt mit einer Lösung von Kal. hydr. pur. des Handels gefällt. Die Fällung geschah in Fraktionen. Die Lösung von Kalihydrat war so berechnet, daß in 30 Fraktionen alles gefällt sein mußte. Die Fällung wurde so ausgeführt, daß man in die durch einen heftigen Luftstrom in lebhafter Bewegung gehaltene Kobaltlösung die Kalilösung tropfenweis einfließen ließ, so daß eine Fällung 2—3 Stunden dauerte. Es war dadurch die Gewissheit gegeben, daß nicht durch ungenügende Mischung der Flüssigkeitsmassen eine ungenügende Fraktionierung stattfand. Alsdann wurde der Inhalt des Schwefelsäureballons durch eine Filterpresse gegeben, die so konstruiert war, daß die Kobaltlösung nur mit Papier, Porzellan und Gummi in Berührung kam. Der Niederschlag wurde noch mit einem Liter destillierten Wassers ausgewaschen und dieses Waschwasser zum Filtrat gegeben. Dann wurden noch ca. 20 l destilliertes Wasser nachgeschickt. Der Niederschlag wurde darauf in hohe Cylinder gethan, diese mit destilliertem Wasser aufgefüllt, der Niederschlag durch einen heftigen Luftstrom etwa eine halbe Stunde aufgerührt, nach dem Absetzen die klare Flüssigkeit abgehebert und diese Operation fünfmal wiederholt. Der durch ein gewöhnlichen Filter abfiltrierte Niederschlag wurde bei ca. 100° getrocknet und so aufgehoben.

Diese umständlichen Operationen wurden für jede Fraktion wiederholt. Wegen der unumgänglich notwendigen Zeit für das Ab-

setzen des Niederschlags hat das Fraktionieren allein eine angestrengte Arbeit von mehreren Monaten in Anspruch genommen.

Es ist aber wohl auch unzweifelhaft, daß wenn eine Trennung eines etwa vorhandenen Elementes mit unbekannten Eigenschaften durch Fraktionierung möglich ist, es durch die oben beschriebene Weise gelingen muß, dasselbe abzuscheiden oder in einzelnen Fraktionen anzureichern.

Anstatt der theoretisch verlangten 30 Fraktionen wurden infolge der unvermeidlichen Verluste und der Bildung basischer Salze nur 22 Fraktionen erhalten.

Zunächst hat man versucht, die einzelnen Fraktionen nach der von ZIMMERMANN durchgearbeiteten Methode der Molekulargewichtsbestimmung, die auch von REMMLER benutzt wurde, auf das Verhältnis des Verbindungsgewichtes des Kobalts zu dem des Sauerstoffs, zu untersuchen.

Im Laufe der Untersuchung, die später ausführlich beschrieben werden soll, erkannten wir, daß es uns vollständig unmöglich war, trotz der größten Sorgfalt, derartig übereinstimmende Resultate zu erhalten, wie sie in der REMMLER'schen Arbeit angegeben sind, so daß wir zu der Überzeugung gelangten, daß die Fehlergrenzen der Methode viel größer sind, als die Verschiedenheiten des Atomgewichts der einzelnen REMMLER'schen Bestimmungen.

Es ist das der Grund gewesen, warum wir versucht haben, eine scharfe Methode der Atomgewichtsbestimmung für das Kobalt auszuarbeiten, und nachdem dies gelungen war, schließlicb ganz aufgegeben haben, die einzelnen Fraktionen alle zu untersuchen, weil der Nachweis der möglichen Fehler der REMMLER'schen Bestimmungen, die aus denselben gezogenen Schlussfolgerungen zum mindesten arg erschüttert.

## **A. Atomgewichtsbestimmung nach der Oxydulmethode.**

### **I. Gewinnung des reinen Metalls.**

Jede Fraktion wurde:

- 1) mit Schwefelwasserstoff gefällt, zur Befreiung von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe;
- 2) 2mal mit salpetrigsaurem Kali gefällt, zur vollständigen Trennung von Nickel;



3) mit Ammoniak gefällt zur Entfernung von Thonerde, Eisenoxyd und Kieselsäure;

4) 2mal mit Schwefelammon gefällt, und mit Salzsäure ausgewaschen, um vollständige Trennung von den Alkalien zu erreichen und etwaige Spuren von Eisen, Zink (Mangan) zu entfernen;

das durch das Abrösten des Schwefels erhaltene Oxyduloxyd nach dem Reduzieren

5) 3 mal mit Wasser abgekocht, um (durch die Reduktion etwas zugänglich gewordene) Spuren von Alkalien zu entfernen,

nach dem Lösen in Salpetersäure

6) durch Filtration von etwaigen Spuren Kieselsäure getrennt.

a) Detailbeschreibung der Gewinnung des reinen Metalls.

Obgleich die Fraktionierung an sich große Quantitäten von Nickel und andern Metallen ausschloß, wurde trotzdem das Material in sorgfältigster Weise den Methoden unterworfen, welche die Abwesenheit fremder Metalle garantieren.

Von einer der erhaltenen Fraktionen wurden 7—10 g abgewogen, dieselben in 10—15 ccm konz. Salzsäure gelöst, die Lösung verdünnt, das entstandene Chlor durch Kochen verjagt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der geringe Niederschlag von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe, zumeist aus Kupfer bestehend, wurde abfiltriert und in dem Filtrat der Schwefelwasserstoff vollständig verjagt. Alsdann wurde das Kobalt mit salpetrigsaurem Kali gefällt. Hierzu wurde zu der Lösung 20 ccm 50 %ige Kaliumacetatlösung, dann 50 ccm konz. Essigsäure und 100 g salpetrigsaures Kali (in wenig Wasser gelöst und filtriert) gegeben.

Alles wurde alsdann mehrere Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Beim zweiten Male Fällen wurde der Niederschlag in 50 ccm konz. Salzsäure gelöst, 80 ccm (50 %ige) Kaliumacetatlösung und 30 ccm konz. Essigsäure hinzugegeben. Die Kaliumnitritmenge blieb natürlich dieselbe.

Die angeführten Verhältnisse wurden gewählt, um sicher alle freie Salzsäure zu binden, und um das Kobalt mit einem genügend großen Überschuß an Nitrit aus stark saurer Lösung zu fällen.

Die Trennung vom Nickel war schon bei der ersten Fällung sehr vollkommen, so daß fast nie eine Spur im Filtrat der zweiten nachzuweisen war.



Nach dem Digerieren wurde abfiltriert, gründlich ausgewaschen (bis das Filtrat durch Schwefelammon nicht mehr gefärbt wurde) und der Niederschlag mit 50 ccm konz. Salzsäure aufgenommen, durch Kochen das Nitrit zerstört, 30 g Chlorammon zugegeben und mit Ammoniak in geringen Überschusse gefällt. Zu der in einer Platinschale filtrierten Lösung setzte man 20 ccm einer sehr konz. Schwefelammonlösung und wusch gut mit geringe Mengen Schwefelammon haltendem Wasser aus, bis ein durchgelaufener Tropfen auf dem Platinblech keinen Rückstand mehr liefs. Der Niederschlag wurde in einer Porzellanschale mittels Königswasser gelöst und die Lösung zur Trockne gedampft. Nach abermaligem Lösen im Wasser wurde der abgeschiedene Schwefel abfiltriert und das Kobalt in einer Platinschale nochmals mit Schwefelammon gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde in die Platinschale zurückgegeben und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, bis keine Spur von Eisenreaktion mehr zu bemerken war. Dann wurde der Niederschlag getrocknet und im Hempelschen Ofen der Schwefel abgeröstet. Hierzu waren ca. 10 Stunden nötig. Das gebildete Oxyduloxyd wurde im reinen Wasserstoffstrom reduziert. Nach der Reduktion prüfte man in einem Teile des Metalles, nach dem Lösen in Salpetersäure mit Chlorbaryum, ob der Schwefel vollständig abgeröstet worden sei; dies war immer der Fall. Das metallische Kobalt wurde in einer Platinschale dreimal mit frisch destilliertem Wasser ausgekocht, und nach dem Dekantieren in einer Platinschale in ganz wenig, sehr reiner Salpetersäure gelöst, eingedampft, mit wenig frisch destilliertem Wasser aufgenommen und durch ein Filter mit 0.00007 g Asche mittels eines Platintrichters in eine kleine Platinschale filtriert, die Lösung eingedampft und das Nitrat vorsichtig zersetzt. Während des Eindampfens und Zersetzens war die Platinschale durch ein darüber gelegtes Platinblech vor Staub geschützt. Das erhaltene Kobaltoxyduloxyd wurde zur Analyse verwandt.

Der Versuch, das Kobalt elektrolytisch abzuscheiden, wurde wieder aufgegeben, da das aus oxalsaurem Kobalt abgeschiedene Metall dem Aussehen nach nicht die genügende Garantie für Reinheit zu bieten schien, und ausserdem das oxalsaure Ammon nur schwierig absolut eisenfrei zu erhalten war. Auch das, aus ammoniakalischer Lösung, aus einem Überschufs von schwefelsaurem Ammon abgeschiedene Metall zeigte oft dunkel gefärbte Schlieren. Der Grund hierfür wurde erst viel später erkannt.

Das bei den Bestimmungen erhaltene Metall wurde wiederholt sorgfältig auf Verunreinigungen geprüft, ohne daß sich irgend welche Verunreinigung darin nachweisen liefs.

### b) Prüfung der Reagentien.

**Kaliumnitrit:** Dies wurde frei von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe und frei von Calcium, Strontium und Baryum befunden. Die Abwesenheit dieser Körper ist bedeutungsvoll, weil nach KÜNTZEL und O. L. ERDMANN bei Gegenwart derselben salpetrigsaurer Nickeloxydulkalikalk etc. gefällt wird. Dagegen waren geringe Mengen von Eisen darin nachzuweisen.

**Kaliumacetat:** Dies verhielt sich wie das Kaliumnitrit.

**Chlorammonium:** Das Chlorammon wurde aus sublimiertem Salmiak durch Fällen mit Ammoniak und Umkrystallisieren gewonnen. Es liefs beim Erhitzen auf dem Platinblech einen sehr geringen Rückstand. Die Reaktion mit Rhodankalium war an der Grenze der Wahrnehmbarkeit.

**Schwefelammonium:** Dies war trotz aller Sorgfalt nicht ganz rein zu erhalten.

Die Analyse (Eindampfen von 100 ccm) ergab:

Rückstand unlöslich in Salzsäure	0.0009 %
Rückstand löslich in Salzsäure .	0.0052 „
Verlust . . . . .	0.0004 „
Gesamtrückstand . . . . .	0.0065 %.

**Salpetersäure:** 60 ccm der reinen käuflichen Salpetersäure gaben einen Rückstand von 0.0013 g entsprechend: 0.0015 %. Um diesen zu verringern, wurde die Säure (aus einem Glaskolben mit aufgeschliffenem Glashelm) durch ein Platinrohr destilliert. 140 g dieser gereinigten Salpetersäure liefsen eingedampft 0.00041 g Rückstand, entsprechend: 0.0003 %.

**Destilliertes Wasser:** Es zeigte sich, daß das im Laboratorium vorhandene destillierte Wasser den Anforderungen, die man mit Recht an dasselbe stellen muß, wenn es zu Atomgewichtsbestimmungen benutzt werden soll, nicht genügte. Das Wasser der Dresdner Wasserleitung ist, soweit seine Verwendung für häusliche und technische Zwecke in Frage kommt, als ein sehr reines anzusehen, wie folgende Analyse lehrt:

In einem Liter sind enthalten:

Verdampfungsrückstand . .	0.1172 ‰
SO <sub>3</sub> . . . . .	0.0141 „
Cl . . . . .	0.0081 „
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0.0069 „
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—
CO <sub>2</sub> . . . . .	0.0120 „
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0.0116 „
CaO . . . . .	0.0273 „
MgO . . . . .	0.0081 „
NH <sub>3</sub> . . . . .	—
Organische Substanz . . .	0.0012 „
CO <sub>2</sub> frei und halb gebunden	20.6 ccm.

Dieses Wasser wurde aus einem grossen Glasballon von ca. 50 l Inhalt teils über Natronlauge, teils über Schwefelsäure oder übermangansaurem Kali destilliert. Das Rohr des Kühlers bestand aus bestem böhmischen, schwerschmelzbaren Glase von KAVALIER in Böhmen. Die Versuche lehrten, dafs trotz der grössten Sorgfalt, ja auch durch Fraktionieren, es unmöglich war, wirklich chemisch reines Wasser herzustellen, indem entweder äufserst geringe Mengen von Salzsäure oder von Ammoniak mit Silbernitrat bezw. NESSLER'schen Reagenz stets nachgewiesen werden konnten. Ebensowenig kam man zum Ziele mittels eines eigens zu diesem Zwecke hergestellten verzinnnten kupfernen Apparates mit zinnerner Kühlschlange. Schliesslich lehrte nach vielen vergeblichen Versuchen ein glücklicher Zufall, dafs zu Zeiten die im Laboratorium befindliche Einrichtung zur Gewinnung des destillierten Wassers zu Atomgewichtsbestimmungen genügend reines Wasser gab.

Im anorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden dient ein grosser Dampfkessel von 13 qm Heizfläche zur Verdampfung des Wasserleitungswassers. Der Dampf geht durch lange und weite Eisenröhren in einen kupfernen verzinnnten Hohlkörper von etwa  $\frac{1}{3}$  cbm Inhalt, wodurch er in vollständigster Weise von allen mitgerissenen Wasserteilchen befreit wird, und wird hierauf in einen mit starkem Zinnmantel im Inneren ausgekleideten Bleirohre kondensiert und in einem grossen Schwefelsäureballon aus grünem Glase aufgefangen. Der Dampfkessel dient gleichzeitig zur Heizung des Gebäudes. Das in den umfangreichen Heizkörpern des Laboratoriums kondensierte Wasser läuft zurück in ein grosses, 2 cbm fassendes, eisernes Reservoir und wird mittels Dampfpumpe oder Injektors zurück in den Dampfkessel getrieben. Es zeigte sich,



dafs, obgleich (wie oben erwähnt) das Wasser im allgemeinen beim Verlassen des Destillationsapparates nicht als chemisch rein anzusehen ist, es doch zu Zeiten von so hohem Grade der Reinheit war, dafs weder Silbernitrat noch NESSLER'sches Reagenz die geringste Spur von Verunreinigungen andeuteten.

Der Grund für diese merkwürdige Erscheinung ist darin zu suchen, dafs unter Anwendung des Injektors, der das kondensierte Wasser immer wieder in den Kessel zurücktrieb, das Wasser sich in hohem Grade von selbst reinigte, indem es immer in dem Apparate zirkulierte, vorausgesetzt nur, dafs man vermied, neue Verunreinigungen in den Kessel hineinzubringen.

Die oben beschriebene Einrichtung vor der Kühlschlange scheidet etwa mitgerissenes Wasser sicher ab, wenn man nur dafür Sorge trägt, dafs der Dampfstrom zum Kondensationsapparat ganz schwach ist. Die Eisenmasse des Kessels und der Röhren bindet etwa frei werdende Salzsäure, die aus den im Leitungswasser vorkommenden Magnesiasalzen abgespaltet werden kann.

Nachdem man diese Erkenntnis erlangt hatte, wurde schliesslich in einfachster Weise ausserordentlich reines Wasser erhalten, indem man nur sorgfältig abwartete, bis die Destillationsvorrichtung reines Wasser gab. Es wurde dann eine Flasche von etwa 10 l Inhalt damit gefüllt und dasselbe nach Bedarf verwendet. Die Flasche war aus grünem Glase und war seit mehr als zehn Jahren im Laboratorium benutzt worden, so dafs eine oberflächliche Auslaugung (wie sie nach KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER<sup>1</sup> stattfindet) in hohem Grade erreicht sein mufste.

Bei den Versuchen, bei denen ein Rückstand des verdampfenden Wassers Fehler hervorrufen konnte, wurde frischdestilliertes Wasser oder wenigstens Wasser, das nur kurze Zeit aufgehoben worden war, verwandt.

## II. Die benutzten Gefäfsse.

Soweit irgend angängig, wurden für Lösungen nur Gefäfsse aus Platin benutzt. Wo die Entwicklung von freiem Chlor etc. dies verbot, wurden, insoweit gereinigte Verbindungen in Frage kamen, Porzellanschalen der Meifsner Porzellanmanufaktur oder Resistenzgläser von KÄHLER und MARTINI verwendet. Glücklicherweise erlaubten die bei den oben beschriebenen Reinigungsmethoden ange-

<sup>1</sup> Wied. Ann. 53, 209.

wandten Reagentien die ausschließliche Verwendung von Platin bei den Operationen, die nach der Trennung von Nickel noch auszuführen waren.

Bei dem weiter hinten beschriebenen elektrolytischen Trennungsverfahren konnte man nach Elektrolyse immer in Platinapparaten arbeiten. Aber auch schon vorher versuchte man die Löslichkeit des Glases durch schwaches Ansäuern zu verringern.

Um zum mindesten eine Kontrolle über die erlangbare Genauigkeit zu haben, wurden die unvermeidlichen Fehler wenigstens annäherungsweise zu bestimmen gesucht.

### III. Die Wage.

Die benutzte Wage war von BEKEL in Hamburg konstruiert und gab bei der Prüfung folgende Resultate:

Konstanz des Nullpunktes		Belastung: 10 g
Nullpunkt	$d$	$d^2 \cdot 100$
10.51	$\pm 0.00$	$+0.00$
10.50	$-0.01$	$+0.01$
10.53	$+0.02$	$+0.04$
10.55	$+0.04$	$+0.16$
10.57	$+0.06$	$+0.36$
10.50	$-0.01$	$+0.01$
10.48	$-0.03$	$+0.09$
10.49	$-0.02$	$+0.04$
10.47	$-0.04$	$+0.16$
10.47	$-0.04$	$+0.16$
Mittel 10.51	$[-0.03]$	$0.0103 = \sum d^2.$

$d$  = Differenz zwischen Mittelwert und Einzelbeobachtung.

Daraus berechnet sich:

$$\begin{aligned} \text{Mittlerer Fehler der Ruhelage} &= \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} \\ &= \sqrt{\frac{0.0103}{9}} \\ &= \pm 0.034 \end{aligned}$$

$$\text{Wahrscheinlicher Fehler der Ruhelage} = \pm 0.023$$

$n$  = Anzahl der Beobachtungen.

Empfindlichkeit.

1 mg gab eine Verschiebung des Nullpunktes um 4.55 Teilstriche. (Belastung: 10 g.)

Es beträgt also der

$$\text{mittlere Wägefeler: } \pm \frac{0.034}{4.55} = \pm 0.008 \text{ mg,}$$

$$\text{wahrscheinliche Wägefeler: } \pm \frac{0.023}{4.55} = \pm 0.005 \text{ mg.}$$

Diese Zahlen lehren, daß die benutzte Wage eine außerordentliche Konstanz des Nullpunktes und genügende Empfindlichkeit besitzt und in jeder Beziehung den an sie zu stellenden Anforderungen voll entspricht.

#### IV. Der Gewichtsatz.

Der eigens zu diesem Zwecke bei der Firma VERBECK in Dresden bestellte Gewichtsatz wurde zweimal nach derselben Methode (Verschiebung des Nullpunktes bei Doppelwägung) auf seine Fehler untersucht.

Es zeigte sich, daß der Fehler der Gewichtsstücke von 10 g abwärts (welche ausschließlich benutzt wurden) nur zweimal den Wert 0.02 mg erreichte, also gegenüber den anderen unvermeidlichen Fehlern nicht in Betracht kommt.

Die Kontrolle wurde auf einer Wage von VERBECK in Dresden ausgeführt.

Die Vorzüglichkeit der zur Kontrolle benutzten Wage zeigte sich darin, daß die Abweichungen der beiden (ganz unabhängig von einander und an verschiedenen Tagen ausgeführten) Bestimmungen von dem Mittelwerte für die Gewichtsstücke von 10 g abwärts nur zweimal  $\pm 0.008$  mg überschritten und nur einmal den Wert  $\pm 0.013$  mg erreichten.<sup>1</sup>

#### V. Konstanz des Tiegelgewichtes.

Es stellte sich vor allem heraus, daß das Gewicht eines Meißner Porzellantiegels (Rosetiegel) beträchtlich beim mehrmaligen Glühen abnahm. Doch zeigte sich, daß die Abnahme bei jedem Glühen geringer wurde, so daß nach etwa siebenstündigem Glühen die Differenz unter 0.1 mg betrug. Deshalb wurden alle Tiegel, ehe sie in Benutzung genommen wurden, 7 Stunden lang im heftigsten Gebläsefeuer geglüht. Da es aber immerhin möglich war, daß beim Glühen im Wasserstoffstrome die Differenzen noch größer seien, bzw. daß der Tiegel beim Glühen im Wasserstoff an Gewicht verliere, wurden folgende Versuche vorgenommen.

Gewicht des Tiegels:

(7 <sup>h</sup> in Luft geglüht)	10.61479 g,
(2 <sup>h</sup> im H <sub>2</sub> -Strom „ )	10.61484 g (nach 45 <sup>h</sup> gewogen),
(2 <sup>h</sup> „ „ „ „ )	10.61428 g (nach 35 <sup>m</sup> gewogen),
	10.61471 g (nach 24 <sup>h</sup> gewogen).

<sup>1</sup> Details siehe: THIELE, *Die Atomgewichtsbestimmung des Kobalts*. Inaug.-Diss. Basel 1895.





freit und dann durch Chlorkalium und Phosphorsäureanhydrid<sup>1</sup> vollständig getrocknet.

#### **VIb. Darstellung des Wasserstoffes.**

Der Wasserstoff wurde aus reinstem Zink des Handels (Zinc. gran. puriss. Gehe)<sup>2</sup> und chemisch reiner verdünnter Schwefelsäure entwickelt, mit Kalilauge, Silbernitrat, Schwefelsäure gewaschen, in einem glühenden Rohr mit Kupfer von jeder Spur Sauerstoff befreit und dann mit Ätzkali, Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid<sup>2</sup> getrocknet.

Da das Zink wegen seiner Reinheit nur langsam Wasserstoff entwickelte, wurde es entweder vorher verplatinert, oder der Schwefelsäure eine geringe Menge salpetersäurefreies Platinchlorid zugesetzt.

Die Apparate waren unter möglicher Vermeidung von Verbindungsstellen zusammengesetzt. Wo solche nötig und Schliffe unpraktisch erschienen, wurden sie mit der Vorsicht des möglichst dichten Aneinanderstossens von Glas an Glas, durch starkwandigen Kautschukschlauch ausgeführt und zum Überflus durch Drahtligaturen gesichert.

#### **VII. Ausführung der Methode.**

Das erhaltene Kobaltoxyduloxyd wurde in einen (7 Stunden lang über dem Gebläse geglüht und nach frühestens 24 Stunden gewogenen) Tiegel geschüttet und über dem Gebläse erst im langsamen und dann im heftigen Kohlensäurestrom geglüht und erkalten gelassen. Nach einer Stunde wurde es gewogen und das Verfahren wiederholt. Es ergaben sich hierbei oft beträchtliche Differenzen, die sich schon bei genauer Betrachtung des Kobaltoxyduls dem Auge verrieten. Besonders die Teile unterhalb des Einleitungsrohres des Rosetiegels zeigten leicht eine dunklere Färbung, mit der auch immer eine Erhöhung des Gewichtes Hand in Hand ging. Nur wenn eine Färbung nicht zu bemerken war, und, nach erlangtem

---

<sup>1</sup> Es zeigte sich, daß das gewöhnliche handelserhältliche Phosphorsäureanhydrid als Trockenmittel für genaue Untersuchungen unbrauchbar ist, indem es stets merkliche Mengen eines flüchtigen Bestandteiles abgibt. Der Übelstand wurde beseitigt durch Erhitzen auf 100° während 8 Stunden und Darüberleiten trockener Luft.

<sup>2</sup> Das Zink gab bei der Prüfung auf Arsen im MARSH'schen Apparat auch nach einer Stunde nicht den geringsten Anflug von Arsen.



konstantem Gewicht, die Differenz zwischen zwei Glühungen weniger als 0.1 mg betrug, wurde der Tiegel 24 Stunden stehen gelassen und auf 0.01 mg (durch geradlinige Interpolation zwischen den naheliegenden Zehntelmilligrammen) gewogen.

Im allgemeinen liefs sich die Konstanz bei kleinen Mengen leichter erzielen, als bei grofsen. Leider verlangt aber die Methode die Anwendung möglichst grofsen Mengen, da infolge der grofsen Verschiedenheit der Atomgewichte eine geringe Differenz in dem gefundenen Sauerstoff eine grofse Differenz, in dem erhaltenen Atomgewicht bewirkt.

Bei der Reduktion des Kobaltoxyduls wurde ganz entsprechend verfahren. Um ein Springen des Tiegeldeckels zu vermeiden, wurde der Tiegel erst im Kohlensäurestrom erhitzt und bei Rotglut Wasserstoff eingeleitet, was sich durch Anwendung eines T-Rohres mit zwei Hähnen leicht erreichen liefs. Ebenso wurde beim Abkühlen die Wasserstoffflamme durch einen Stofs Kohlensäure ausgelöscht.

Es ist wohl unnötig, zu erwähnen, dafs die Apparate vor den Versuchen durch stundenlanges Durchleiten mit den reinen Gasen gefüllt wurden. Der Absperr- und Regulierhahn befand sich am Ende des ganzen Apparates, schon um einen von (durch die Waschflaschen hervorgerufenen) Druckschwankungen möglichst freien Gasstrom zu erzielen, so dafs der ganze Apparat stets unter dem Druck der Schwefelsäure (bezw. Salzsäure) im Kipp stand, wodurch jede Undichtigkeit im Apparat sofort bemerkt werden mufste.

Die Reduktion zu Metall ging bei weitem leichter von statten, als das Glühen des Kobaltoxyduls auf konstantes Gewicht. Dennoch ergab sich, dafs sich manchmal ein Teil des Metalles wieder oxidiert hatte. Es wurde angenommen, dafs dies durch die Kohlensäure geschehen sei. Deshalb wurde Stickstoff für die Kohlensäure angewandt. (Der Stickstoff wurde erhalten aus Luft, die, nach dem Waschen mit Kalilauge und Schwefelsäure, in einem langen, dicht mit feinkörnigem Kupfer gefüllten und zum Glühen erhitzten Rohre von jeder Spur Sauerstoff befreit und dann wie der Wasserstoff getrocknet worden war.) Der Erfolg war aber auch hier nicht deutlich sichtbar. Auch der Versuch, die Flamme durch eine den Tiegel umspülende Kohlensäureatmosphäre zu töten, gab keine befriedigenden Resultate. Später werden wir bei der Besprechung der Darstellung des reinen Kobalts zu den Chlormethoden auf diesen Punkt zurückkommen.

Folgende drei Bestimmungen der dritten Fraktion wurden er-



halten. (Um die Methode näher zu skizzieren, sollen bei der ersten Untersuchung alle Wägungen angegeben werden.)

Rosetiegel leer	10.61450
mit $\text{Co}_3\text{O}_4$	11.8845
2 <sup>h</sup> im $\text{CO}_2$ -Strom	11.7606
1 <sup>h</sup> „ „ „	11.7602
1 <sup>h</sup> „ „ „	11.7609
1 <sup>h</sup> „ „ „	11.75948
20 <sup>m</sup> „ „ „	11.75947
30 <sup>m</sup> „ $\text{H}_2$ „	11.5187
15 <sup>m</sup> „ „ „	11.51520
15 <sup>m</sup> „ „ „	11.51518

Die Resultate waren:

I.	0.90068 g Co	entsprachen	0.24429 g O	Co = 58.843
II.	0.79159 g „	„	0.21445 g O	Co = 58.912
III.	1.31558 g „	„	0.35716 g O	Co = 58.788
				Co = 58.848

Da die Veränderungen des Tiegelgewichtes beim Stehen im Exsiccator möglicherweise zum Teil ihren Grund darin haben konnten, daß sich während der Zeit zwischen zwei Wägungen Temperatur, Druck oder Wassergehalt der Luft geändert hatten, so wurde die letzte Bestimmung in der Weise ausgeführt, daß man den Tiegel durch einen möglichst gleichen tarierte, welcher unter annähernd denselben Bedingungen gehalten wurde, wie der Tiegel mit der Substanz; die einfachere Methode der Korrektion auf den luftleeren Raum wurde deswegen nicht ausgeführt, weil die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, daß die Fehler durch Kondensation eines dünnen Wasserhäutchens auf der porösen Fläche des Tiegels hervorgebracht wurden. Aber auch dieser Versuch hatte nicht den erwarteten Erfolg. Das Gewicht des Tiegels änderte sich fast so stark wie früher beim Stehen im Exsiccator.

Nach diesen Untersuchungen hielten wir es für unmöglich, mit der Oxydulmethode bei Anwendung so kleiner Substanzmengen genauere Resultate zu erzielen.

Speziell dürften sich die Differenzen, die REMMLER gefunden hat, als Fehler der Methode (bei Anwendung oft noch viel geringerer Mengen) erklären lassen; insbesondere, da von der Anwendung besonderer Cautelen in der Abhandlung nichts erwähnt ist.

Die überraschend gute Übereinstimmung der drei REMMLER'schen Kontrollanalysen:

Ia.	Fraktion III	Co = 58.793 angewandt 0.12 g Co
Ib.		Co = 58.775
IIa.	Fraktion VI	Co = 58.924 angewandt 0.17 g Co
IIb.		Co = 58.951
IIIa.	Fraktion V	Co = 58.784 angewandt 0.30 g Co
IIIb.		Co = 58.788

dürfte auf eine außergewöhnliche Konstanz der Fehler oder auf eine ebenso merkwürdige Kompensation entgegengesetzter Fehler zurückzuführen sein.

Aus den oben angeführten Gründen erschien es nötig, nach einer korrekteren Methode für Atomgewichtsbestimmungen zu suchen.

Es lag der Gedanke nahe, die Jodverbindungen zu wählen, da unter den Halogenen das Jod das höchste Atomgewicht hat. Zu diesem Zwecke wurde versucht, durch Erhitzen von Kobalt im Joddampfe eine konstante Jodverbindung zu erhalten. Leider zeigte sich hierbei, daß die Reaktion bei weitem nicht vollständig war und sich nur ein Teil des Kobalts mit dem Jod verband.

Ebenso erfolglos war das Erhitzen des Kobalts im trockenen Chlorstrom. Auch die Destillation des gebildeten Chlorkobalts war, sowohl bei Atmosphärendruck, als auch im Vakuum, eine wegen technischen Schwierigkeiten nicht ausführbare Operation.

Die Anwendung wässriger Lösungen der Salze der Halogene oder der Schwefelsäure liefs aber die Bildung basischer Salze befürchten.

Während die Verfasser mit diesen Versuchen beschäftigt waren, erschien die Arbeit von CL. WINKLER vom 28. März 1893<sup>1</sup> über die Atomgewichte von Nickel und Kobalt.

Nach dieser WINKLER'schen Bestimmung war das Atomgewicht des Co = 59.67, das des Ni = 58.91. Es standen diese Zahlen im vollen Widerspruche mit den früher (von RUSSEL, LEE und ZIMMERMANN) gefundenen Werten. Die Differenzen bewegten sich nicht mehr in den Zehnteln oder Hunderteln, sondern erreichten beinahe eine Einheit, so daß keine Frage war, daß sie außerhalb der Fehler der Oxydulmethode lagen. Durch diese Arbeit erschien die Aufgabe, die sich die Verfasser gestellt hatten, vollständig verschoben.

Es handelte sich nicht mehr darum, den Schwankungen, die REMMLER gefunden hatte, nachzuforschen, sondern vielmehr zu entscheiden, ob das früher für richtig gehaltene Atomgewicht oder der von WINKLER gefundene Wert der richtige sei.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 4, 10.



WINKLER hatte reines Kobalt (die Art der Reinigung ist leider nicht angegeben) elektrolytisch gefällt, das Metall, wie es bei der Elektrolyse erhalten wird, in der Platinschale direkt gewogen, hierauf mit Salzsäure gelöst, die Lösung eingedampft, bei  $150^{\circ}$  getrocknet, und in dem so hergestellten Chlorid das Chlor durch Fällern mit Silbernitrat und durch Titration bestimmt. WINKLER schrieb später selbst, daß sein Chlorid etwas basisches Salz enthalten habe, so daß es sich infolgedessen nicht klar im Wasser löste. Er hat versucht, den dadurch notwendigerweise entstandenen Fehler zu korrigieren, indem er die Trübung abfiltrierte, das darin enthaltene Kobalt bestimmte und von der Gesamtmenge des angewandten Kobalts in Abzug brachte. Die Voraussetzung WINKLER's, die Lösung habe nur  $\text{CoCl}_2$  und nicht basisches Salz enthalten, ist aber unerwiesen, da kein Grund vorhanden ist, anzunehmen, daß basisches Kobaltchlorür nicht eine gewisse Löslichkeit in Kobaltchlorürlösung habe (wie dies WINKLER ja selbst auch später erkannt hat).<sup>1</sup> Dies würde im Einklang mit der Thatsache stehen, daß WINKLER das Atomgewicht höher findet, als alle früheren Forscher, denn geringe Mengen basischer Salze in dem Chlorür müssen das Atomgewicht erhöhen.

Vielfache Arbeiten, dahin zielend, das Kobalt elektrolytisch niederzuschlagen, haben ferner den Verfassern gezeigt, daß unter Einhaltung der in der Litteratur angegebenen Vorschriften leicht nicht völlig metallische Niederschläge erhalten werden, so daß die Verfasser nie die feste Überzeugung erlangen konnten, daß das in der Platinschale elektrolytisch niedergeschlagene Metall frei von jeder Spur eines Oxyds sei. Hierbei muß hervorgehoben werden, daß die für die gewöhnlichen analytischen Zwecke ausgearbeiteten Methoden nicht ohne weiteres für die bei Atomgewichtsbestimmungen geforderte Genauigkeit Garantie zu bieten brauchen.

Es sind dies die Gründe, warum die Verfasser die im nachfolgenden ausführlich beschriebene Methode zur Anwendung gebracht haben, und warum sie den ursprünglichen Gedanken der Untersuchung aller Fraktionen aufgegeben und sich auf die Untersuchung der dritten und neunten Fraktion beschränkt haben.

### B. Atomgewichtsbestimmung nach der Chlormethode.

Da der Haupteinwand, welcher gegen die WINKLER'sche Untersuchung vom 28. März 1893 erhoben werden konnte, die Möglichkeit

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 4, 462; 8, 11.



der nicht völligen Unlöslichkeit basischer Salze war, so wurde versucht, die Bildung basischer Salze überhaupt zu vermeiden. Aus diesem Grunde wurde nicht in freier Luft, sondern in einem Strome von reiner und trockener Salzsäure, das durch Lösen von Kobalt in Salzsäure erhaltene Produkt, nach dem Eindampfen im Wasserbade, von seinem Krystallwasser befreit. Da keinerlei Wahrscheinlichkeit vorhanden ist, daß beim Erhitzen im Salzsäurestrom basisches Salz gebildet wird, so erschien die erhaltene Verbindung geeignet zur Bestimmung des Atomgewichtes.

### I. Elektrolytische Fällung des Kobalts.

Gleichzeitig wurde versucht, die elektrolytische Fällung des Kobalts wieder aufzunehmen, da diese gewisse Vorteile vor der Fällung mit Schwefelammon zu bieten schien; besonders, da es nicht gelingen wollte, das Schwefelammon völlig rein zu erhalten.

Mühevollen Versuche zeigten den Verfassern, daß es ihnen nicht möglich war, nach den sich in der Litteratur findenden Angaben, sicher einen tadellosen Metallspiegel zu erhalten. Es wurde daher die, auch von WINKLER angewandte, Elektrolyse des Kobaltsulfats im Überschuß einer ammoniakalischen Lösung von schwefelsaurem Ammon einem eingehenden Studium unterzogen, um die Verhältnisse ausfindig zu machen, unter denen der Niederschlag ein möglichst metallisches Aussehen hatte.

In sehr vielen Kombinationen wurde das Verhältnis von Kobalt, schwefelsaurem Ammon, Ammoniak und Wasser; sowie die Stromdichte verändert. Es ergab sich, daß alle Faktoren innerhalb ziemlich weiter Grenzen verändert werden können, nur durfte die Kobaltmenge im Verhältnis zur Kathodenfläche eine gewisse GröÙe nicht übersteigen.

Zuletzt wurden für eine Platinschale von 500 ccm Inhalt und einer benetzten Fläche von 220 qcm folgende Verhältnisse für günstig befunden:

0.3 g Kobalt (Max.),  
 100 ccm 30%ige Ammonsulfatlösung = 30 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  
 100 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0.96),  
 300 ccm Wasser,  
 bei 1.2 Amp. Stromstärke. (Stromdichte pro 100 qcm. Kathodenfläche 0.6 Amp.)

Als Anode wurde ein kreisförmig gebogener Platindraht benutzt, welcher mit dem 5 cm im Durchmesser haltenden Kreis gerade in

die Flüssigkeitsschicht eintauchte. Unter Benutzung des angegebenen Apparates ergab sich die Spannung zu 3.7 Volt im Durchschnitt.

Der Strom wurde durch eine Akkumulatorenbatterie von 30 Elementen und 48 Ampèrestunden Kapazität geliefert, von der je drei Elemente eingeschaltet wurden, die so bequem 24 Stunden lang den Strom lieferten.

Die Ausführung der Methode der Reinigung gestaltete sich im ganzen wie folgt:

## II. Gewinnung des reinen Metalles.

10—20 g des fraktionierten Kobaltmaterialies wurden von den Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe befreit und in der bei der Oxydulmethode beschriebenen Art und Weise zweimal als salpetrigsaures Kobaltoxydkali gefällt.

Das gut ausgewaschene Kobaltoxydkali wurde in reiner Schwefelsäure (von MERK in Darmstadt) gelöst, die Nitrite vollständig zersetzt, durch Ammoniak von Eisenoxyd und Thonerde unter Beachtung aller Kautelen befreit und dann der Elektrolyse unterworfen. Das jedesmal erhaltene Metall wurde nach dem gründlichsten Auswaschen mit destilliertem Wasser in reiner Salpetersäure gelöst und in einer wohlverwahrten Platinschale gesammelt. Wenn so sämtliches Material aufgearbeitet worden war, wurden die Nitrite abermals durch reinste Schwefelsäure zersetzt und genau wie vorher verfahren.

Da man nach den mit der Elektrolyse im Anfang gemachten (wie oben beschrieben) schlechten Erfahrungen annehmen mußte, daß das Kobalt, auch wenn es als glänzender Spiegel fiel, nicht gänzlich frei von Oxyd sei, wurde das Kobalt nochmals in Salpetersäure gelöst, in einem möglichst staubfreien Wasserbade (zu dem nur filtrierte Luft Zutritt hatte) eingedampft, und durch ein kleines mit Flusssäure und Salzsäure ausgewaschenes Filter mit verschwindendem Aschengehalte filtriert. Alsdann wurde nochmals zur Trockne gedampft, und das Nitrat durch Glühen zersetzt.

Das poröse Kobaltoxyduloxyd wurde vorsichtig mit einem Platinspatel herausgelöst, in einem dafür reservierten neuen Achatmörser fein zerrieben und im reinsten Wasserstoff reduziert.

Das benutzte salpetrigsaure Kali und Kaliumacetat zeigte sich bei der Prüfung völlig frei von den Metallen der Schwefelwasserstoff- und Erdalkaliengruppe. Da aber bei der angewandten großen Menge des Fällungsmittels der Verdacht vorlag, daß sich die nicht



nachweisbaren Mengen von vermutetem Blei möglicherweise in dem Niederschlage von salpetrigsauren Kobaltoxydkali konzentriert hätten, so wurde einmal das mit Schwefelsäure zersetzte Salz nochmals mit Schwefelwasserstoff geprüft. Der Befund war negativ.

Sehr unangenehm war anfänglich der, wenn auch sehr geringe Gehalt des schwefelsauren Ammons an Eisen und zwar als Oxydul. Man verwendete daher bei den Versuchen teils selbst hergestelltes Ammonsulfat, teils versuchte man das Eisen durch Elektrolyse zu entfernen. Glücklicherweise konnten wir jedoch bald von MRRK ein Ammonsulfat erhalten, das beim Fällern mit Ammoniak ein eisenfreies Filtrat gab. Ein später geliefertes Produkt gab auch gleich nach dem Abfiltrieren der mechanischen Verunreinigungen ein Filtrat, das nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Spur der Rhodanreaktion gab. Dies konnte, nachdem man mit Ammoniak geringe Spuren von Thonerde gefällt hatte, direkt zur Elektrolyse verwandt werden.

Das so erhaltene Kobalt gab beim Auflösen in Salzsäure immer einen beträchtlichen Rückstand von ca. 0.1%. Da seit der Elektrolyse nur noch Platinapparate verwendet wurden, lag es nahe, die Salpetersäure hierfür verantwortlich zu machen.

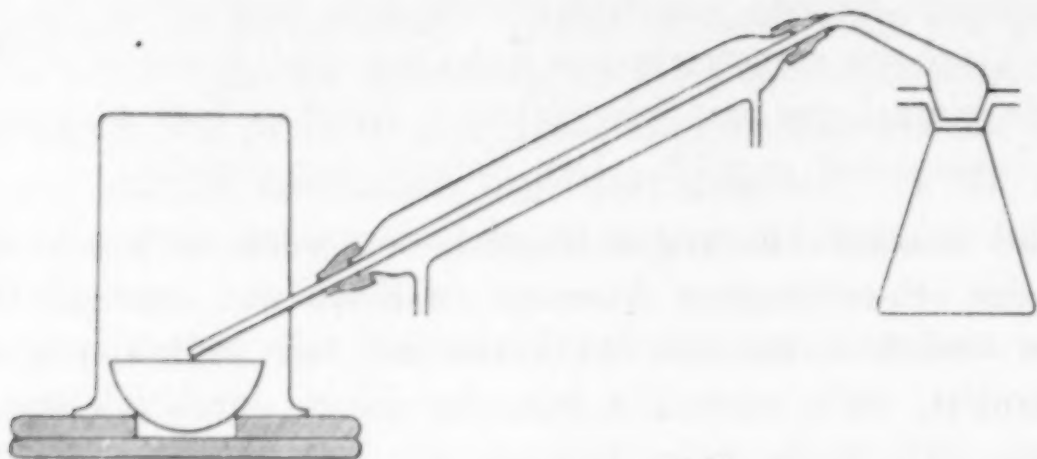
Die Salpetersäure war nach der Destillation in einer Flasche aufbewahrt worden, welche allerdings schon lange zur Aufbewahrung dieser Säure diente. Es war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß sich aus dem Glase Spuren gelöst und die Salpetersäure verunreinigt hatten.

Ferner erschien das Platinrohr verdächtig, das schon früher zu anderen Versuchen gedient hatte. Eine erneute chemische und mechanische Reinigung hatte nur geringen Erfolg.

Wenn auch der Rückstand zum größten Teile, wie eine Untersuchung zu lehren schien, aus Kobalt bestand, so war es doch unbedingt nötig, dem Übelstande definitiv abzuhelpen.

Chlorfreie, handelserhältliche, reinste Salpetersäure wurde darum in einem neuen vollständigen Platinapparat mit der Vorsicht destilliert, daß man nur die mittelsten zwei Viertel in einer Platinschale, die sorgfältigst vor Staub geschützt war, auffing. Die nachstehende Skizze soll den Apparat erläutern. Die erhaltene Säure wurde in einer Platinflasche aufbewahrt, welche in einem Exsiccator ähnlichen Glasgefäße stand, und so vollständig vor Staub geschützt war.





Da bekanntlich die von den Platinfabriken gelieferten Apparate immer etwas Eisen und andere Unreinigkeiten enthalten, so wurden die Gefäße erst durch wenigstens viermaliges Auskochen mit Salpeter-, sowie mit Salzsäure, dann durch Ausschmelzen mit einem Gemisch von gleichen Teilen Borax, Natriumsuperoxyd und Soda und nachfolgendem abermaligem Auskochen mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure von allem Löslichen befreit. Das Auskochen mit den Säuren wurde abwechselnd vorgenommen, da hierdurch die Reinigung beschleunigt zu werden schien. Zum Schlusse wurde die zur Salpetersäureaufbewahrung dienende Flasche wiederholt stundenlang mit frischer Salpetersäure ausgekocht, und durch den Platinapparat wiederholt (nicht zu den Untersuchungen verwendete) Salpetersäure destilliert. Mit dieser chemischen Reinigung ging eine wiederholte mechanische (durch Ausscheuern mit Seesand) Hand in Hand.

Dies geschilderte Verfahren der Reinigung der Salpetersäure war dergestalt von Erfolg gekrönt, daß jede Spur unlöslichen Rückstandes im metallischen Kobalt verschwand.

Die Reduktion zu metallischem Kobalt wurde im Anfang im Rosetiegel ausgeführt. Es traten hierbei die schon im Vorstehenden erwähnten Schwierigkeiten wieder auf. Niemals konnten wir die volle Überzeugung haben, daß sich nicht beim Abkühlen eine Spur Kobalt, trotz des angewandten Wasserstoffstromes, wieder oxydiert habe. Man nahm darum schliesslich zur Reduktion im Porzellanrohr seine Zuflucht. Eine Hauptschwierigkeit lag in der Notwendigkeit, die Porzellanröhre an ihren Enden gasdicht abzuschließen. Korke oder gewöhnliche Gummistopfen hätten die Möglichkeit der Abgabe von Wasser, Kohlensäure oder anderen durch die Hitze flüchtigen Bestandteilen zugelassen. Es wurde schliesslich nach einer Anzahl vergeblicher Versuche ein Verschluss gefunden, der einerseits jede Verunreinigung ausschloß und der mit Leichtigkeit eine völlige

Dichtung der Rohrenden gestattete. Derselbe ist in der Figur 1 A in zwei Ansichten und im Schnitte wiedergegeben.

Es machte sich nötig, unglasierte Porzellanschiffchen zu benutzen, da an den glasierten das hergestellte Kobalt anschmolz. Eins oder mehrere derartige Schiffchen wurden in ein gleichfalls unglasiertes Porzellanrohr gesteckt, und dieses, mit drei Platinschleifen versehen, (um ein Anbacken an dem glasierten Rohre zu vermeiden) in ein glasiertes mit Lehm gut beschlagenes Porzellanrohr gesteckt. (Siehe Fig. 1 C.)

Nach dem Verschließen mit den kühlbaren Stopfen und dem Verdrängen der Luft durch (wie früher beschrieben) gereinigten Wasserstoff wurde das Rohr in einem Chamotteofen einem heftigen Holzkohlenfeuer ausgesetzt.

Das Kobalt sinterte bei der Reduktion beträchtlich zusammen und konnte nach dem Erkalten als wohl zusammenhängendes dichtes Stück, das keinerlei Neigung mehr zur Oxydation zeigte, leicht aus dem Schiffchen entfernt werden.

Das erhaltene reine Metall wurde in einem bedeckten Porzellantiegel im Exsiccator zu den Bestimmungen aufgehoben.

#### **Prüfung auf eingeschlossenen Wasserstoff.**

Da es nicht unmöglich war, daß das so hergestellte Kobalt bei dem Abkühlen im Wasserstoffstrome eine kleine Menge Wasserstoff aufgenommen hätte, wurde etwa ein halbes Gramm Kobalt im Luftstrome in der Weise erhitzt, wie man bei der Verbrennung organischer Körper im offenen Rohr verfährt.

Das Kobalt wurde in einem Schiffchen in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase eingeschoben, und dann das Rohr in einem sorgfältig getrockneten Luftstrome ausgeglüht. Das Ausglühen geschah stückweise in der Richtung des Gasstromes und wurde das Schiffchen nach dem Ausglühen und Wiedererkalten der ersten Hälfte in diese geschoben und dann auch der vordere Teil ausgeglüht. Der Teil, wo das Schiffchen lag, wurde stets kühl gehalten. Nachdem man so sicher sein konnte, daß alle Feuchtigkeit aus dem Rohre entfernt war, wurde das Rohr mit einem kleinen, an den Enden mit angeschmolzenen Kapillaren versehenen, und genau gewogenen Chlorcalciumrohre verbunden, und dann erst der Teil der Verbrennungsröhre vor dem Schiffchen und dann das Schiffchen mit dem Kobalt selbst stark erhitzt. Die nochmalige Wägung des Chlorcalciumrohres ergab keine Gewichtszunahme. Hierdurch ist

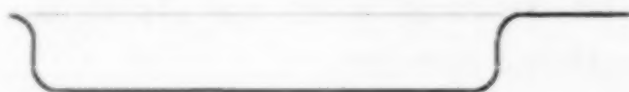
also bewiesen, daß das so hergestellte Kobalt Wasserstoff in wägbarer Menge nicht eingeschlossen hat.

### I. Versuchsreihe.

(Noch nicht frei von einer Reihe von Versuchsfehlern, deren Ermittlung im Laufe der Untersuchung gelang)

Das zu dieser Versuchsreihe benutzte Kobalt wurde nicht aus den Fraktionen, sondern aus käuflichem Kobaltchlorür dargestellt, aber ganz wie das fraktionierte Material gereinigt. Nur war das zu den Versuchen I benutzte Material nur einmal elektrolysiert worden, dagegen das zu dem Versuche II zweimal aus schwach schwefelsaurer Lösung gefällt worden.

Zu den Bestimmungen wurde etwa ein halbes Gramm in einem Platintiegel mit durchbohrtem Deckel abgewogen. Dann wurde der Deckel durch einen anderen sehr tiefen von folgender Form ersetzt:



und unter kurzem Lüften des Deckels vorsichtig, aber rasch, reine Salzsäure zugegeben.

Die verwendete Salzsäure wurde durch Einleiten von (aus Chlorammon und reiner Schwefelsäure des Handels gewonnenen, gewaschenen und filtrierten) Chlorwasserstoff in (in einer Platinflasche befindliches) destilliertes Wasser erhalten.

Die Platinflasche war ganz in derselben Weise durch abwechselndes Auskochen mit Säuren und Ausschmelzen behandelt worden, wie die zur Aufbewahrung der Salpetersäure dienende, nur mit dem Unterschied, daß sie zuletzt wiederholt stundenlang mit reiner Salzsäure des Handels ausgekocht wurde.

Als eine solche Flasche einmal über ein halbes Jahr unbenutzt gestanden hatte, zeigte die darin aufbewahrte Säure einen schwachen aber deutlichen Stich ins Gelbe. Beim Eindampfen in einer Platinschale wurden wägbare Mengen von Platinchlorid gefunden. Eine Prüfung der Reagentien ergab, daß die benutzte Schwefelsäure mit Diphenylamin Spuren von Salpetersäure nachweisen liefs. Deshalb wurde in Zukunft völlig salpetersäurefreie Schwefelsäure (von MERK) benutzt, und außerdem die Salzsäure noch vorher durch einen großen Thurm von Eisenvitriolstücken geleitet. Außerdem wurde die Salzsäure von Zeit zu Zeit mit Schwefelwasserstoff auf Platin geprüft, da es ja nicht unmöglich erschien, daß durch Anwesenheit des Platins (entsprechend dem Deaconprozeß) eine Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die Salzsäure stattgefunden hatte und so eine Spur Chlor entstanden war.<sup>1</sup>

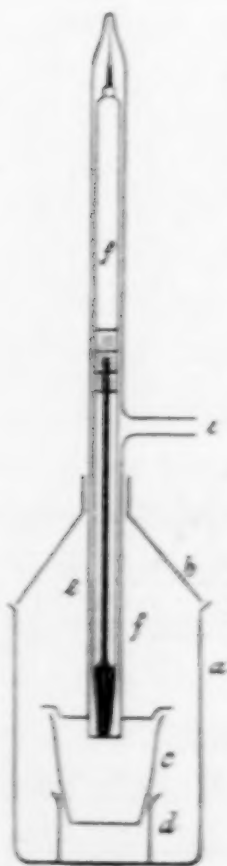
<sup>1</sup> Diese Befürchtung erwies sich als unbegründet, da die fast ein Jahr in der Flasche aufbewahrte reine Salzsäure, bei einer späteren Prüfung mit Schwefelwasserstoff, kein Platin nachweisen liefs.



Der so beschickte Tiegel wurde, nachdem man annehmen durfte, daß die erste Reaktion vorüber sei, auf einem Wasserbade stundenlang auf circa  $100^{\circ}$  erhitzt. Hierbei wurde der tiefe Deckel stets mit Wasser gefüllt gehalten, damit die destillierende Salzsäure das an den Deckel gespritzte Chlorür immer selbstthätig wieder abspüle. Diese Vorrichtung bewährte sich vortrefflich. Der Tiegeldeckel zeigte beim Abnehmen und Trocknen nicht die Spur von Chlorid. Zur Vorsicht wurde aber der Tiegeldeckel nach Beendigung der Lösung mit reinster Salzsäure in den Tiegel abgespült.

Große Schwierigkeiten aber bereitete im Anfang das Eindampfen des Chlorürs. Einmal war der Staub ein Feind der Genauigkeit und dann waren manchmal Spuren von verspritztem Chlorür auf der darüber befindlichen Glasplatte wahrzunehmen. Es wurden zwar nur solche Versuche benutzt, bei denen dies nicht stattfand und bei denen auch das Aussehen des Tiegels am Rande keinen Verdacht erregte, aber es erscheint doch nicht unmöglich, daß ein Verspritzen, das dem Auge sich nicht verriet, diese Bestimmungen fehlerhaft gemacht hat.

Der Tiegel mit dem Chlorid wurde dann mit dem durchbohrten Deckel versehen und im trocknen Chlorwasserstoffstrom auf  $165^{\circ}$  erhitzt, bis man glaubte, sicher annehmen zu dürfen, daß alles Wasser entfernt sei. Den hierbei benutzten Apparat soll folgende Skizze chematisch darstellen:



- a) Becherglas;
- b) darauf passender Trichter mit abgesprengtem Rohr;
- c) Tiegel mit durchbohrtem Deckel;
- d) abgesprengtes Becherglas zur Stütze des Tiegels;
- e) Zuleitungsrohr für die Salzsäure mit darin mittels Platindraht aufgehängtem;
- f) Thermometer.

Noch ca. 110° warm wurde der Tiegel rasch in einen Exsiccator gebracht, der gebrannten Kalk und außerdem noch Schwefelsäure enthielt, und dieser sofort, unter Vorschaltung eines Trockenmittels, mittels Wasserluftpumpe evakuiert. Nach etwa 12 Stunden liefs man Luft eintreten, löste das Kobaltchlorür in Wasser und bestimmte in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit Silbernitrat das Chlor. Bei dem Auswaschen des Chlorsilbers mit heifsem Wasser zeigte das Filtrat bei längerem Stehen stets eine Trübung. Auch wurde zum vollständigen Auswaschen wegen des oft beträchtlichen Überschusses an Silbernitrat eine grofse Wassermenge gebraucht. Vielleicht wurde auch deswegen übermäfsig lange ausgewaschen, weil man eine beim Stehen nach Zusatz von Salzsäure entstehende Trübung für Reste von Silbernitrat ansah, während es nur ausgefälltes, gelöst gewesenes Chlorsilber gewesen war.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

- I. Einmal aus ammoniakalischer Lösung gefälltes Co.
  1. a) 1.3433 g Co gaben 6.5131 g AgCl Co = 58.999.
  2. b) 0.4628 g „ „ 2.2457 g „ „ Co = 58.952.
- II. Zweimal aus schwefelsaurer Lösung elektrolytisch gefälltes Co.
  3. 1.0059 g Co gaben 4.8475 g AgCl Co = 59.360.
- III. Zweimal aus ammoniakalischer Lösung elektrolytisch gefälltes Co.
  4. a) 0.8536 g Co gaben 4.1131 g AgCl Co = 59.368.
  5. b) 0.9841 g „ „ 4.7551 g „ „ Co = 59.203.
  6. c) 0.8673 g „ „ 4.1959 g „ „ Co = 59.129.

Das unter II angeführte Kobalt war dadurch gewonnen worden, dafs man die schwachsaure Lösung von Kobaltsulfat unter Benutzung von zwei Platinblechen als Anode, zwischen denen ein drittes Blech als Kathode hing, elektrolysierte. Als sich auf diese eine genügende Menge Kobalt niedergeschlagen, wurde dieselbe herausgenommen, mit einem Stück besten Filtrierpapiers umhüllt (dieses mit einem Platindraht festgebunden), und nun als Anode in eine Platinschale gehängt, die eine sehr reine schwach schwefelsaure Lösung von Kobaltsulfat enthielt. Das sich bei der Elektrolyse auf der Schale ausscheidende Kobalt wurde in Salpetersäure gelöst und, wie oben beschrieben, behandelt. Als Leitungssalz diente schwefelsaures Ammon. Diese Methode hatte aber so viel Mifsliches, dafs sie endgültig aufgegeben wurde.

Die oben erhaltenen Resultate waren natürlich völlig ungenügend, obwohl sie merkwürdigerweise paarweis aufserordentlich übereinstimmen, ohne dafs hierfür ein zureichender Grund ersichtlich wäre.

Den beobachteten Differenzen konnten anscheinend vier verschiedene Ursachen zu Grunde liegen. Entweder war Kobalt beim Eindampfen verloren gegangen, oder es hatten sich beim Heraus-

nehmen des Tiegels aus der Salzsäure durch die Einwirkung der Luft basische Salze gebildet, oder es hatten sich drittens wechselnde Mengen von Chlorsilber in dem Waschwasser gelöst, oder aber das Kobaltchlorür war beim Eindampfen (das wegen der Gefahr des Verspritzens nur sehr langsam ausgeführt werden durfte), durch Staub verunreinigt worden.

Wie diese Fehler bei der nächsten Versuchsreihe vermieden wurden, soll in dem folgenden auseinander gesetzt werden.

## II. Versuchsreihe.

Obwohl bei allen früheren Arbeiten Eindampfungen unter möglicher Abhaltung des Staubes (durch darübergestellte Glasplatten) im Wasserbade vorgenommen worden waren, hatte sich trotzdem gezeigt, daß die gewöhnlichen Laboratoriumseinrichtungen den nötigen Anforderungen nur in höchst mangelhafter Weise entsprechen. Es war nie ein vollständiger Ausschluß von Staub zu erreichen, was um so schlimmer war, als der Begriff Staub ein ganz unbestimmter ist, und weil deshalb in sorgfältigster Weise gereinigte Körper den Anspruch auf die Bezeichnung „rein“ in kurzer Zeit verlieren müssen, wenn man nicht Mittel findet, die Verunreinigungen durch Staub auszuschließen.

Es wurde schliesslich von den herkömmlichen Eindampfungsmethoden überhaupt abgesehen, da sich herausgestellt hatte, daß bei Anwendung einer Gasflamme unter einer Schale oder einem Wasserbade, so daß die Flammengase die Schale teilweise überstreichen, nicht verhindert werden kann, daß geringe Mengen schweflige Säure (aus dem Schwefelgehalt des Leuchtgases stammend) in die Untersuchungsobjekte gelangen.

Der in Fig. 2 wiedergegebene Apparat giebt die Gewissheit, daß jede Spur von Verunreinigung von dem einzudampfenden Körper abgehalten wurde.

Das Prinzip desselben war folgendes: die Luft wurde nicht wie bei den gebräuchlichen Vorrichtungen über die abzudampfende Flüssigkeit hinweg gesaugt, sondern es wurde ein wohl gereinigter, trockener Luftstrom in den das Kobaltchlorür enthaltenden Tiegel eingeblasen. Letzterer stand in einem durch eine Glasplatte wohlbedeckten kleinen Holzkasten, der eine Öffnung (welche zur Abhaltung von Staub mit einer mehrfachen Schicht feinsten Müllergaze verschlossen war) zum Entweichen der mit Salzsäure und Wasserdampf beladenen Luft hatte. Die Heizung geschah nicht direkt



durch eine untergestellte Flamme, sondern mittels eines Kupferbarrens, der durch die Wand des Kastens geführt war und einerseits in einer mit Platin ausgekleideten Bohrung den Tiegel trug und am anderen Ende durch ein kleines, außer dem Kasten stehendes Flämmchen erhitzt wurde.

Die beiden aus der Figur ersichtlichen Glasplatten mußten die eventuell verspritzten kleinen Mengen von Kobaltchlorür aufnehmen, und konnte man sich nach dem Eindampfen durch Absuchen der Glasplatten mit der Lupe überzeugen, daß, dank der Erhitzung von der Seite und der Verdampfung von oben, nie auch nur eine Spur verloren gegangen war.

Das so hergestellte Kobaltchlorür wurde zum Zwecke der Entfernung des Krystallwassers im Salzsäurestrom bei  $195^{\circ}$  getrocknet. Nachdem man voraussehen konnte, daß die letzte Spur Wasser verschwunden war, wurde noch in der Hitze die Salzsäure durch Kohlensäure verdrängt; nachdem dies geschehen, wurde der Erhitzungsapparat, noch heiß, in den Rezipienten einer stark wirkenden zweistiefligen Luftpumpe gebracht und der Luftleere ausgesetzt, so daß das hergestellte Kobaltchlorür völlig frei von Salzsäure und Kohlensäure sein mußte.

Der zum Entwässern des Kobaltchlorürs benutzte Apparat ist in Fig. 4 wiedergegeben.

Die Salzsäure wurde aus sublimiertem Chlorammon und konz. reiner Schwefelsäure dargestellt und dreimal mit selbst konz. Schwefelsäure getrocknet.

Die Kohlensäure wurde ganz wie die zur Oxydulmethode verwendete gewonnen.

Der Rezipient war einmal mit einem Teller mit kleingeschlagenem Kalihydrat beschickt, welches die letzte Spur von Kohlensäure aufnehmen sollte und außerdem stand er mit den Stiefeln durch ein Trockenröhrchen in Verbindung, das ein Zurückdiffundieren von Wasserdampf vermeiden sollte.

Zu den Atomgewichtsbestimmungen würde es an sich genügt haben, das so erhaltene Kobaltchlorür in Wasser zu lösen, und nach einer der bekannten Methoden das Chlor darin zu bestimmen. Da aber offenbar eine ausgezeichnete Kontrolle für die erlangte Reinheit des Kobaltchlorürs dadurch gegeben ist, wenn es gelänge, das Kobaltchlorür selbst zu wiegen, und so den Beweis zu führen, daß die Gewichtszunahme, die bei der Überführung des Metalles in das Chlorür entsteht, entsprechend ist der Menge Chlor, welche die

Bestimmung der wässerigen Lösung giebt, so wurde versucht, das trockene Kobaltchlorür zu wägen.

Da das wasserfreie Kobaltchlorür in hohem Maße hygroskopisch ist, so ist eine Wägung in den gewöhnlichen Wagen unmöglich, da ein das Chlorür enthaltender Tiegel zusehends durch Anziehung von Wasser aus der Luft zunimmt. Es zeigte sich, daß eine Trocknung des Luftinhaltes der gebräuchlichen chemischen Wagen mittels Calciumchlorids, Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid selbst unter Anwendung doppelter Gehäuse unmöglich war. Es wurde darum für diesen Zweck eine besondere Wage konstruiert. Bei dieser Wage stehen Balken, Schalen und Arretierung unter einer absolut dichten Glasglocke, welche durch viele Schalen mit Phosphorsäureanhydrid vollkommen trocken gehalten wird. Die Bedienung der Wage wird dadurch möglich, daß man durch einen in die Wage geblasenen völlig trockenen Luftstrom verhindert, daß durch die zur Bedienung angebrachte möglichst kleine Öffnung feuchte Luft von außen eindringe, indem der trockene Luftstrom durch sein Ausfließen die äußere feuchte Luft verdrängt.

Die benützte Wage ist in Fig. 3 abgebildet und in der Erklärung ausführlich beschrieben.

Die Wägung wurde so ausgeführt, daß der bedeckte Tiegel mit einer geeigneten Zange rasch in eine, in dem rechten angenieteten Gefäß befindliche Zange gesetzt wurde, worauf die Glocke mit Phosphorsäureanhydrid rasch wieder aufgesetzt wurde. Natürlich wurde während dieser Operationen ein Luftstrom durch den Apparat geblasen.

Um zu untersuchen, wie gut die Austrocknung der Wage gelungen sei, wurde ein mit wasserfreiem Kobaltchlorür beschickter Tiegel, genau tariert, zwei Tage unter der Glasglocke der Wage stehen gelassen. Er nahm während dieser Zeit um 0.5 mg an Gewicht zu.

Auch bei den Operationen des Hineinsetzens des Tiegels in die Wage wurde eine geringe Wasseraufnahme nicht ganz vermieden. Ein Herausnehmen des Tiegels aus der Wage und wieder Hineinsetzen verursachte eine Gewichtszunahme von 0.3 mg.

Man sieht, daß trotz aller Vorsichtsmaßregeln die völlig exakte Wägung des Kobaltchlorürs nicht gelang. Die geringe Wasseraufnahme des wasserfreien Salzes erklärt zur Genüge das bei der Wägungsmethode gefundene etwas niedrigere Atomgewicht des Kobalts.



Da man genötigt war, den eisernen Ring der trockenen Wage mit Quecksilber zu dichten, so konnten die vergoldeten Gewichte des bei Gelegenheit der Oxydulmethode geprüften Gewichtssatzes nicht benutzt werden. Der hierbei benutzte Satz aus Argentan und Aluminium ergab keine so günstige Korrektionsstabelle, wie die des vergoldeten Gewichtssatzes. Dennoch waren die darin vorkommenden Fehler so gering, daß sie gegenüber den Versuchsfehlern völlig verschwinden.

Das gewogene Kobaltchlorür wurde in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit einem geringen Überschufs von Silbernitrat gefällt. Bei dem Auswaschen wurde jedesmal gut umgerührt und möglichst vollständig dekantiert, um mit einer möglichst geringen Menge Waschwasser ein vollständiges Auswaschen zu erreichen.

Da die unterdessen veröffentlichte Arbeit von F. KOHLRAUSCH und ROSE<sup>1</sup> ein bedeutendes Anwachsen der Löslichkeit des Chlorsilbers mit der Temperatur ergab, wurden die Waschwässer gesammelt und nach dem Absitzen noch einmal durch ein kleines Filter kalt filtriert. Das hierbei noch erhaltene Chlorsilber wurde nach dem Verbrennen des Filters als Silber gewogen und dem früher erhaltenen Chlorsilber hinzugerechnet.

Das dabei erhaltene Filtrat war nie absolut blank, so daß darin gewiß noch sehr geringe Mengen von Chlorsilber suspendiert waren.

Für das Filtrat wurde noch (nach KOHLRAUSCH und ROSE) das gelöste Chlorsilber berechnet, und die hierfür erhaltene Zahl hinter der ersten auf nächster Seite vermerkt.

Bei der letzten Bestimmung wurde das Verfahren etwas modifiziert. Man fällte wie gewöhnlich das Chlorsilber kalt, erhitze es dann stundenlang auf dem Wasserbade, bis es das charakteristische pulverige Aussehen gewonnen hatte, liefs es aber dann vor dem Filtrieren vollständig abkühlen. Außerdem wurde bei dieser Bestimmung das Silbernitrat höchst verdünnt zugegeben, um ein Einschließen von Silbernitrat vollständig zu vermeiden. Bei dem Zusammengießen der klaren Filtrate trübte sich die Lösung wieder ganz schwach. Es wurde darum die Summe der Waschwässer in einem staubfreien Raume in einer Porzellanschale auf etwa 30 ccm eingengt und durch ein sehr kleines Filter nach dem Erkalten nochmals filtriert.

<sup>1</sup> Wied. Ann. 50, 127.



Man erhielt hierbei 0.3 mg Silber, entsprechend 0.4 mg Chlorsilber; dies war genau die Menge, die man für die Löslichkeit des Chlorsilbers in diesem Teile des Filtrates in Anrechnung gebracht hatte. Es scheint hieraus hervorzugehen, daß die für das gelöste Chlorsilber angebrachte Korrektur wegen der in dem Filtrat vorhandenen geringen Mengen von Silbernitrat etwas zu hoch ist und den durch die Trübung hervorgebrachten Fehler schon mit einschließt.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

No.	Fraktion	Ange- wandtes Co	Aufge- nommenes Cl	Atom- gewicht aus der CoCl <sub>2</sub> - Wägung	Erhal- tenes AgCl	Atom- gewicht aus AgCl (ohne Korr.)	Atom- gewicht aus AgCl (mit Korr.)
1	0 a)	0.7010	0.8453	58.66	—	—	—
2	b)	0.3138	0.3793	[58.52]	—	—	—
3	c)	0.2949	0.3562	58.57	1.4340	58.828	58.770
4	3 a)	0.4691	0.5657	58.66	2.2812	58.825	58.799
5	b)	0.5818	0.7026	58.58	2.8303	58.803	58.780
6	9 a)	0.5763	0.6947	58.68	—	—	—
7	b)	0.5096	0.6142	58.69	2.4813	58.750	58.731
Mittelwerthe:				58.64		58.801	58.770

Vergleicht man die erhaltenen Resultate mit einander, so zeigt sich, daß die Bestimmungen durch Wägung des Chlorürs ein beträchtlich niedrigeres Atomgewicht geben, als das nach der Methode der Silberchloridwägung erhaltene ist.

Man wird nicht zaudern, als Grund dieser Verschiedenheit die geringe Wassermenge anzusprechen, welche das wasserfreie Chlorid bei den verschiedenen Operationen aufgenommen hat.

Um sich zu vergewissern, daß der Fehler nicht darin liege, daß das Kobalt bei der Temperatur von 195° noch kleine Wassermengen halte, die sich möglicherweise bei höherer Temperatur beseitigen ließen, so wurde bei dem letzten Versuche das Kobalt bis auf 250° im Salzsäurestrom nochmals erhitzt, ohne daß die Gewichtsabnahme mehr als 0.1 mg betragen hätte.

Ad 2) Der eingeklammerte Wert ist bei Berechnung des Mittelwertes vernachlässigt worden, weil beim Eindampfen im Salzsäurestrom eine sichtbare Verunreinigung des Tiegeldeckels stattgefunden hatte.

Am Schlusse dieser Arbeit wurde der benutzte Gewichtssatz, dessen Prüfung am Anfange dieser Arbeit schon erwähnt wurde, und welcher von Zeit zu Zeit durch Vergleichung der häufiger gebrauchten Stücke kontrolliert worden war, einer neuen Prüfung

unterzogen. Es stellte sich hierbei heraus, daß sich die größeren Gewichte um beträchtliches<sup>1</sup> verändert hatten, während die kleineren von 2 g abwärts bis auf einige Hundertstelmilligramme konstant geblieben waren. Die Änderung der größeren Stücke ist ohne Belang, da sie ausschließlich als Tara benutzt worden waren, während die der kleineren zu gering ist, um die Resultate irgendwie zu ändern.

Dieses Ergebnis zeigt nur, wie wenig man sich auf anfänglich äußerst genaue Gewichtssätze verlassen darf, wenn man sie (auch bei noch so schonendem Gebrauch) längere Zeit benutzt hat.

### Zusammenstellung der Resultate.

#### I. Methode der Wägung von Oxydul und Metall:

1.	Co = 58.843
2.	Co = 58.912
3.	Co = 58.788
<hr/>	
Mittel	58.848

#### II. Methode der Wägung des Kobaltchlorürs und Metalles:

1.	Co = 58.66
2.	Co = 58.57
3.	Co = 58.66
4.	Co = 58.58
5.	Co = 58.68
6.	Co = 58.69
<hr/>	
Mittel	58.64

#### III. Methode der Wägung des Metalles und Silberchlorids:

Ohne Korrektion:	1.	Co = 58.828	Mit Korrektion des im Waschwasser ge- lösten AgCl:	1.	Co = 58.770
	2.	Co = 58.825		2.	Co = 58.799
	3.	Co = 58.803		3.	Co = 58.780
	4.	Co = 58.750		4.	Co = 58.731
	<hr/>			<hr/>	
	Mittel	58.801		Mittel	58.770

Sämtliche Resultate sind auf die Atomgewichte:

O	= 15.96
Cl	= 35.37
Ag	= 107.66

berechnet.

Sämtliche Wägungen wurden im luftgefüllten Raume ausgeführt.

<sup>1</sup> Bei einem Gewicht erreichte die Differenz sogar den Wert von 0.5 mg.

Die Korrektion, berechnet für eine mittlere Dichte der Luft = 0.00120, würde betragen:

- a) für die Sauerstoffmethode -0.00037,  
dies entspricht einer Erniedrigung des Atomgewichtes um 0.022;
- b) für die Chlorürwägungsmethode -0.00052,  
dies entspricht einer Erniedrigung des Atomgewichtes um 0.031;
- c) für die Chlorsilbermethode -0.00009,  
dies entspricht einer Erniedrigung des Atomgewichtes um 0.005.

Von dem obigen Mittelwerte 0.0012 weicht die Luftdichte um nicht mehr als 5% nach beiden Seiten ab für: die Temperaturen 12—25°, die Barometerstände 740—770 mm Hg, die relat. Feuchtigkeit von 50—100%.

Diese Dichteänderungen der Luft würden (infolge des verschiedenen großen Auftriebes von Substanz und Gewichten) im ungünstigsten Falle die Resultate der Oxydulmethode um  $\pm 0.00014$  ihres Wertes<sup>1</sup> und das daraus erhaltene Atomgewicht um  $\pm 0.008$ ,<sup>1</sup> die Resultate der Chlorürwägungsmethode um  $\pm 0.00005$  bzw. das Atomgewicht um  $\pm 0.003$  fehlerhaft machen können.

Für die Chlorsilbermethode hingegen ist der Fehler ganz unmerklich.

Die durch den verschieden großen Auftrieb des Tiegels hervorgerufenen Fehler könnten die beiden ersten Resultate der Oxydulmethode um einige Einheiten der zweiten Dezimale fehlerhaft machen. Bei der dritten Bestimmung wurden sie durch Anbringung einer Tara vermieden (vergl. S. 86). Bei der Chlorürwägungsmethode verschwinden sie gegenüber den anderen Fehlern vollständig. Auch bei der Chlorsilbermethode wirkt der durch den veränderlichen Tiegelauftrieb hervorgerufene Fehler nicht auf die zweite Dezimale.

Die Mittelwerte werden unter der Anwendung der Korrektion auf den luftleeren Raum folgende:

- |  |              |
|--|--------------|
| 1. Methode der Wägung von Oxydul und Metall    | Co = 58.826, |
| 2. „ „ „ des Metalls und Chlorürs              | Co = 58.61,  |
| 3. „ „ „ „ „ Silberchlorids                    |              |
| a) ohne Korrektion für das gelöste Chlorsilber | Co = 58.796, |
| b) mit dieser Korrektion                       | Co = 58.765. |

Wir würden

$$\text{Co} = 58.765$$

für den wahrscheinlichsten Wert halten.

<sup>1</sup> In der am Kopfe erwähnten Dissertation hatte sich hier ein Rechenfehler eingeschlichen, den ich hierdurch berichtigen möchte. THIELE.



Nach Abschluß der obigen Arbeit hat WINKLER am 30. Oktober 1894 eine weitere Untersuchung über das Atomgewicht des Kobalts und Nickels veröffentlicht und das Atomgewicht des Kobalts = 59.57 bestimmt.

Vergleicht man mit unseren Resultaten die bisher gefundenen sicheren Zahlen für das Atomgewicht des Kobalts:

1863.	RUSSEL	58.59,
1871.	LEE	58.97 („OSTWALD“ für O = 16, Co = 59.12),
1886.	ZIMMERMANN	58.74,
1867.	WINKLER	59.20, <sup>1</sup> für Au = 196.00, $\frac{\text{Co}}{2} = 29.496,$
28. März 1893.	WINKLER	59.67, <sup>2</sup>
30. Okt. 1894.	WINKLER	59.37, <sup>3</sup>

so fällt vor allem die große Übereinstimmung mit dem von ZIMMERMANN gefundenen Werte auf, während die Zahlen von RUSSEL und LEE annähernd gleichviel nach verschiedenen Seiten abweichen. Die WINKLER'schen Werte sind wesentlich höher.

Die Differenz zwischen unseren und den WINKLER'schen Resultaten ist so bedeutend, daß unbedingt bei uns oder bei CL. WINKLER irgendwo Versuchsfehler vorhanden sein müssen.

Es ist unzweifelhaft, daß sowohl von CL. WINKLER wie von uns versucht worden ist, mit möglichster Genauigkeit zu arbeiten.

Nach den Atomgewichtsbestimmungen des Eisens, die WINKLER mit der Jodmethode ausführte, um die Richtigkeit der zuletzt von ihm gefundenen Werte zu beweisen, scheint es fast am wahrscheinlichsten, daß die Verschiedenheiten in den Reindarstellungsweisen des Kobalts ihren Grund haben. Leider hat CL. WINKLER nicht alle Einzelheiten der Darstellung des Kobalts mitgeteilt, so daß sich hierüber keine bestimmte Ansicht aussprechen läßt. Auch muß hervorgehoben werden, daß die Kontrollbestimmung des Atomgewichtes des Eisens, mit Eisendraht, nicht mit chemisch reinem Metall vorgenommen wurde, so daß der Einfluß der mannigfachen Unreinigkeiten, die das technisch gewonnene reinste Metall hat, nicht außer acht gelassen werden konnte.

Bedenkt man, daß das Kobalt in seinem chemischen Verhalten unzweifelhaft im periodischen System zwischen Eisen und Nickel zu

<sup>1</sup> Zeitschr. analyt. Chem. 6, 18.

<sup>2</sup> Diese Zeitschr. 4, 10.

<sup>3</sup> Diese Zeitschr. 8, 11 u. 291.

stellen ist, wie eine Vergleichung der Oxyde und der Cyanverbindungen lehrt, und worauf auch die verschiedene Neigung der drei Metalle zur Bildung basischer Salze hinzudeuten scheint, so gewinnt der von uns gefundene Wert, als der niedrigere, eine weitere theoretische Stütze. Der WINKLER'sche Wert von 1893  $Ni = 58.90$ , gegen welchen sich die Einwendungen wegen der Basizität des Kobaltchlorürs und wegen der Oxydhaltigkeit des elektrolytisch gefällten Metalles nach den WINKLER'schen Untersuchungen nicht machen lassen, würde gut damit übereinstimmen. Der neuere WINKLER'sche Wert aber,  $Ni = 58.72$ , ist zu wenig von unserem Werte für das Kobalt ( $Co = 58.76$ ) verschieden, um daraus weitergehende Schlussfolgerungen ableiten zu können.

*Anorgan. chem. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Dresden.*

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1895.

# Über die Alaune des Vanadintrioxydes.

Von

A. PICCINI.<sup>1</sup>

## I. Teil.

Nach dem periodischen Gesetz muß man zwischen dem Chromtrioxyd und dem Vanadintrioxyd zahlreichere Analogieen erwarten, als wir bis jetzt kennen; es liegt deshalb die Veranlassung sehr nahe, die Verbindungen von der Form  $VX_3$ , besonders jene, welche sich auf nassem Weg krystallisiert erhalten lassen, eingehender zu studieren. Die Schwierigkeit, nach den gewöhnlichen Methoden Lösungen des Vanadintrioxyds zu erhalten und die Leichtigkeit, mit der solche sich zersetzen, hat vielleicht die Chemiker bis jetzt vom Studium dieses Gegenstandes abgehalten. Und man kann sagen, daß wir, abgesehen von den Fluorverbindungen,<sup>2</sup> nur wenige fruchtlose Versuche über die Sache zu verzeichnen haben.

Um die Funktion der Trioxyde (bew. Sesquioxyde) festzustellen, legte man von jeher und legt man noch großes Gewicht auf die Bildung von Alaunen. Mein erster Gedanke war denn auch, zu untersuchen, ob das Sulfat des Vanadintrioxydes, in Übereinstimmung mit dem Chromsulfat, sich mit den Alkalisulfaten vereinigen könne unter Bildung analoger Verbindungen.<sup>3</sup> Von der Inangriffnahme dieser Arbeit konnte mich der Gedanke nicht abhalten, daß PETERSEN schon im Verlaufe seiner verdienstvollen und langen Studien über dieses Element vergebens die Darstellung des Kalium- und Ammoniumalauns des Vanadins versucht hatte.<sup>4</sup> Ich hatte mehr Glück

<sup>1</sup> Übersetzt von SERTORIUS.

<sup>2</sup> PETERSEN, *Vanadinet og dets noermeste Analoger*; 27, 66. Kopenhagen 1888. PICCINI und GIORGIS, *Gazz. Chim.* [1] 22, 55.

<sup>3</sup> Es ist mir im Verlaufe dieser Arbeit gelungen, auch das Vanadintrichlorid in Krystallen (mit Krystallwasser) zu erhalten und ich behalte mir vor, es in einer anderen Abhandlung zu beschreiben. Für heute möchte ich nur mitteilen, daß es 19.08 % Vanadin enthält (berechnet für  $VCl_3 \cdot 6H_2O$  — 19.20 %).

<sup>4</sup> PETERSEN, *Ibid.* pag. 26. *Journ. f. prakt. Chem.* [N. F.] 40, 62.



als er und so gelang es mir, diese Verbindungen ohne Schwierigkeit und nach äußerst glatten Methoden zu erhalten. Dabei machte ich auch die Erfahrung, daß die Lösungen des Vanadintrioxyds, in richtiger Weise dargestellt, lange nicht so leicht der Oxydation zugänglich sind, als man gewöhnlich glaubt.

Im vorliegenden ersten Teile meiner Arbeit werde ich die Alaune des Ammoniums, Rubidiums und Caesiums beschreiben; im zweiten Teile die des Kaliums, Thalliums etc. unter Anfügung einer vergleichenden Studie über einige Eigenschaften dieser Alaune — spezifisches Gewicht, Löslichkeit etc.

**Vanadinammoniumalaun.**  $V_2O_3 \cdot 3SO_3 + (NH_4)_2O \cdot SO_3 + 24H_2O$ .

Um diese Verbindung herzustellen, ging ich aus vom metavanadinsauren Ammonium ( $NH_4VO_3$ ). Zur Reduktion des Vanadins von der Verbindungsstufe  $VX_5$  zur Form  $VX_3$  bediente ich mich des negativen Poles eines schwachen, aber konstanten Elementes, wozu ich den sehr einfachen Apparat, mittels dessen ich die Fluorvanadite,<sup>1</sup> Fluortitanite und die Hypofluoxyvanadate<sup>2</sup> erhalten hatte, verwendete. Die Anwendung der elektrolytischen Methoden, welche später in den Händen MARSHALLS so schöne Resultate ergeben hat (Kobaltalaune, Persulfate), bietet den doppelten Vorteil, die Darstellung leichter und die Produkte reiner zu machen. Die Reduktion des Metavanadates wird in schwefelsaurer Lösung ausgeführt. Aber vor der Anwendung der Elektrolyse ist es gut, das Vanadinpentoxyd in das Dioxyd zu verwandeln. Zu diesem Zwecke wird eine bestimmte Menge (5—10 g) reinen metavanadinsauren Ammoniums mit Schwefelsäure ( $3H_2SO_4 : 2(NH_4)VO_3$ ) angerührt, mit 100—200 ccm einer gesättigten Lösung von Schwefeldioxyd behandelt und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Wenn fast die ganze Substanz aufgelöst ist, wird die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, um die schweflige Säure vollständig zu verjagen, die jetzt blau gewordene Flüssigkeit mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen verdünnt, filtriert und mit dem negativen Pol des Elementes reduziert. Wenn die blaue Farbe verschwunden ist und reinem Grün Platz gemacht hat, wenn also das Vanadindioxyd vollständig in Sesquioxyd verwandelt ist (was nach 30—40 Stunden eintritt, bei Verwendung von 10 Elementen der sog. „italienischen Säule“, die nebeneinander geschaltet werden),

<sup>1</sup> *R. Accademia dei Lincei, Rendi conti* (1885).

<sup>2</sup> *Gazz. Chim.* [1] 22, 62.

wird die Flüssigkeit wieder filtriert und im Vakuum zur Krystallisation gebracht. In der kalten Jahreszeit ist es besser, die Krystallisation in der freien Luft vorzunehmen, da man sonst oft übersättigte Lösungen erhält.

Herr Dr. BARTALINI, der die Güte hatte, diese Krystalle zu untersuchen, sowie die der übrigen Alaune des Vanadins, beschreibt sie folgendermaßen:

„Krystallsystem: Regulär, pentagonal-hemiëdrisch (30. Klasse oder diakisdodekaedrische des kubischen Systems).“

„Beobachtete Formen  $\{111\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\pi\{210\}$ .“

„Krystalle von violetter Farbe (Weinfarbe), die weniger intensiv ist, als bei dem entsprechenden Chromalaun; durchsichtig, mit glasig harzartigem Reflex auf den Spaltungsflächen. Gröfse 1—9 mm. Alle Flächen sind mehr oder minder matt und geben deshalb nur approximative Mafse. Die Formen  $\{111\}$  und  $\{100\}$  sind gleichmäfsig entwickelt. Die Flächen von  $\pi\{210\}$  sind immer ziemlich klein, aber genügend eben und spiegelnd, so dafs sie ziemlich genaue Messungen liefern. [Der entsprechende Chromalaun, unter den gleichen Bedingungen krystallisiert, zeigt  $\{111\}$  und  $\{100\}$ , aber nicht  $\pi\{210\}$ .]“

Winkel:	Beobachtet:		<i>n</i>	Berechnet:
	Grenzwert:	Mittel:		
(100):(001)	90° 1'—90° 38'	90° 21'	6	90° 0'
(111):(111)	70° 25'—70° 55'	70° 40'	2	70° 32'
(100):(210)	26° 12'—26° 40'	26° 25'	5	26° 34'

„Keine Spaltbarkeit. Muscheliger Bruch. Platten parallel zu (100), (001), (010), (111) desselben Krystalles zeigen sich einfach brechend, an fast allen Stellen der beobachteten Schnitte.“

Dieser Alaun ist äusserst leicht löslich in Wasser, beträchtlich leichter als der entsprechende Chromalaun; deshalb kann man ihn nur aus ganz konz. Lösungen krystallisieren lassen. Die konz. Lösungen sind von chromgrüner Farbe; verdünnt verändern sie die Farbe und werden, nach Mafsgabe der zugesetzten Menge Wasser, zuerst grünlich-braungelb, dann braungelb und endlich hellgelb. Die gelben oder braungelben Lösungen werden grün auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure. Man beobachtet dann auch einen vorübergehenden Stich ins Blaue, bedingt durch teilweise Umsetzung des Vanadinsesquioxys in Dioxyd, welche vom atmosphärischen Sauerstoff verursacht wird. Die Krystalle dieses Alauns werden



bei Luftzutritt allmählich trüb und mit der Zeit bedecken sie sich mit einer schwachen grünlichen Schicht, wahrscheinlich gebildet durch Verwitterung des Salzes. Doch erleiden sie im Verlauf von 24 Stunden keine Gewichtsveränderung, auch dann nicht, wenn sie in Form feinsten Pulvers der Einwirkung der Luft ausgesetzt werden. Über Schwefelsäure aufbewahrt verloren sie in einem Monat bei einer Temperatur von 25—30° ungefähr  $\frac{8}{9}$  von ihrem Krystallwasser, wurden dabei grün, blieben im Wasser löslich; bei 50° ungefähr schmelzen sie in ihrem Krystallwasser zu einer grünen Flüssigkeit, die dann zu einer festen, anfangs grünen, später violetten Masse erstarrt; bei 100 Grad verlieren sie stark an Gewicht, zuerst sehr rasch, später immer langsamer, in 43 Stunden betrug der Gewichtsverlust 38.6 %, während der Gesamtgehalt an Wasser 45.28 % beträgt.<sup>1</sup> Bei 230° werden sie rasch wasserfrei und nehmen eine gelblichgrüne Farbe an; dann lösen sie sich nicht mehr in Wasser. Bei Luftzutritt tritt äußerst langsam Lösung ein, aber nur deshalb, weil der Sauerstoff der Luft absorbiert wird, wobei denn auch die Flüssigkeit blaue Farbe annimmt. (Der Chromammoniumalaun dagegen bleibt auch in vollständig entwässertem Zustande im Wasser leicht löslich, mit dem er eine grüne, später violett werdende Lösung giebt.) Oberhalb 300° erleidet der Vanadinammoniumalaun eine tiefgehende Zersetzung; bei Luftzutritt geglüht, stößt er Dämpfe aus und giebt der Hauptsache nach einen himmelblauen Rückstand, der dann zu einer gelben Flüssigkeit zerfließt, die aus Vanadinsäureanhydrid besteht.

Die quantitative Analyse dieses Alaunes wurde vollständig ausgeführt. Das Wasser wurde durch Gewichtsverlust bei 230° bestimmt, das Ammoniak durch Austreiben mittels Ätzkali und Auffangen in Normalschwefelsäure, deren Titer nach dem Versuch zurückbestimmt wurde; die Schwefelsäure durch Chlorbaryum, wobei

<sup>1</sup> Es ist hier der Ort, auf eine Ungenauigkeit bezüglich des Chromalauns aufmerksam zu machen, von dem es heißt (GMELIN-KRAUT, Handbuch der Chemie, [2] 2, 332), er verliere bei 100° 18 Moleküle Wasser. Ich habe mir sehr reinen Chromammoniumalaun dargestellt, der bei 310° 45.17 % Wasser verlor (berechnet 45.14 %). Ich habe ihn in demselben durch kochendes Wasser geheizten Ofen erhitzt, der mir bei den Vanadinalaunen gedient hat und habe konstatiert, daß auch er sein Wasser successive verliert. In 17 Stunden betrug der Verlust 39.9 % — d. h. etwa 21 Moleküle Wasser; und der Verlust wäre bei fortgesetztem Erhitzen noch größer geworden. Der Vanadinammoniumalaun verhält sich also nicht anders als der Chromalaun; weder beim einen noch beim anderen bleibt der Wasserverlust bei 100° an einem bestimmten Punkte stehen.



die äußerste Sorgfalt darauf verwendet wurde, durch Salzsäure das schwefelsaure Baryum von kleinen Mengen Vanadin, die ihm sehr hartnäckig anhaften, zu befreien. Was das Vanadin betrifft, so wurde hier wie für die übrigen Alaune, die volumetrische Methode mit Permanganat bevorzugt, die ich auch bei anderer Gelegenheit<sup>1</sup> sehr geeignet gefunden hatte, und die den Vorteil besitzt, nicht nur die Quantität des in der Verbindung enthaltenen Vanadins, sondern auch die Verbindungsform, in welcher es vorhanden ist, anzugeben. Es ist ja bekannt, daß Lösungen der niederen Oxyde des Vanadins, nach Behandlung mit Kaliumpermanganat Vanadinsäure enthalten und es ist in die Augen springend, daß die Menge Permanganat, welche nötig ist, eine bestimmte Menge Vanadin der Sesquioxydform zu Vanadinsäure zu oxydieren, doppelt so groß ist als die, welche man braucht, um dieselbe Menge Vanadin aus der Dioxydform zu Vanadinsäure zu oxydieren. Nach diesen Vorausschickungen gebe ich hier den Weg, den ich einschlug, bekannt: Ein bestimmtes Gewicht Substanz wurde in 10 %iger kochender Schwefelsäure gelöst und rasch so lange mit  $\frac{1}{10}$  Normalkaliumpermanganatlösung versetzt, bis die rote Farbe auftrat. Dann wurde schweflige Säure im Überschuß zugesetzt und so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Geruch derselben vollständig verschwunden war und nun zur heißen blauen, Vanadindioxyd enthaltenden Flüssigkeit bis zur Rotfärbung Permanganat zugesetzt. Die Zahl der Kubikcentimeter, die bei der zweiten Operation zur Verwendung kamen, war halb so groß wie bei der ersten, wodurch bewiesen wird, daß das Vanadin in unserer Verbindung in der Form  $VX_3$  vorhanden ist.

Die Resultate der Analysen, die an Produkten verschiedener Krystallisationen ausgeführt wurden, sind folgende:

I. 0.8194 g Substanz entfärbten a) 34.6 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalpermanganatlösung und mit  $SO_2$  reduziert entfärbten sie b) 17.4 ccm.

II. 0.8613 g Substanz entfärbten a) 36.6 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalpermanganatlösung und mit  $SO_2$  reduziert entfärbten sie b) 18.3 ccm.

III. 0.9712 g Substanz gaben 0.9523 g Baryumsulfat.

IV. 0.9622 g Substanz gaben soviel Ammoniak als in 39.3 ccm  $\frac{1}{20}$  Normalammoniaklösung enthalten ist.

V. 0.9822 g Substanz verloren bei  $230^\circ$  0.4446 g Wasser.

<sup>1</sup> PICCINI und GIORGIS, *Gazz. Chim.* [1] 22, 59.

Daraus ergibt sich:

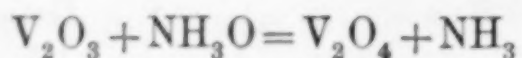
	Berechnet:		Gefunden:					
			I.		II.	III.	IV.	V.
$V_2O_5$	150	15.72	a) 15.83	b) 15.93	15.92	—	—	—
$4SO_3$	320	33.54	—	—	—	33.66	—	—
$(NH_4)_2O$	52	5.46	—	—	—	—	5.31	—
$24H_2O$	432	45.28	—	—	—	—	—	45.26
	954	100.00						

### Versuch, den Alaun des Vanadins mit Hydroxylamin darzustellen.

Da die Darstellung des Vanadinalauns mit Ammonium so leicht gelungen war, so wollte ich versuchen, den des Hydroxylamins herzustellen. Zu diesem Zwecke stellte ich Vanadinsäureanhydrid dar, indem ich reines metavanadinsaures Ammonium leicht glühte, behandelte es mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser (im Verhältnis  $V:SO_3$ ) und vervollständigte die Lösung durch Zusatz von schwefliger Säure und Erhitzen auf dem Wasserbade. Die blaue Lösung, aus der alles Schwefligsäureanhydrid verjagt war, wurde filtriert und mit dem negativen Pole des Elementes reduziert. Ich erhielt so eine Flüssigkeit von chromgrüner Farbe, die das Trioxyd des Vanadins als Sulfat enthielt. Zu dieser setzte ich die berechnete Menge Hydroxylaminsulfates, die ich durch Behandlung des Chlorhydrates mit Schwefelsäure erhalten hatte.

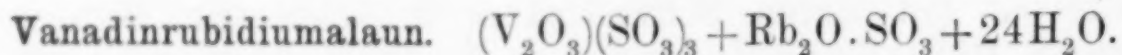
Nach wenigen Augenblicken wurde die grüne Flüssigkeit blau, ein Beweis, daß das Vanadinsesquioxid durch das Hydroxylamin in Dioxid verwandelt worden sei. Ich wiederholte den Versuch und hatte den gleichen Erfolg. Das Hydroxylamin funktioniert also in diesem Falle als Oxydationsmittel, der Vanadinalaun desselben kann also nicht dargestellt werden. Die blaue Flüssigkeit, die durch den Zusatz von Hydroxylamin erhalten worden war, wird grün, wenn man mit dem negativen Pole des Elementes reduziert, und beim Verdampfen giebt sie den Ammoniumalaun des Vanadins. 0.5003 g der auf diese Weise erhaltenen Substanz entfärbten 20.9 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalpermanganatlösung, eine Zahl, welche zu 15.66 %  $V_2O_5$  führt (berechnet 15.72). Bedenkt man nun, daß unsere Berechnung von der Voraussetzung ausgeht, daß alles Vanadin vom Hydroxylamin zur Dioxidform reduziert worden sei, und daß sowohl das Vanadinsesquioxid wie das Hydroxylamin Kaliumpermanganat reduzieren, so kann man den Schluss ziehen, daß die Reaktion

zwischen den beiden Substanzen vollständig gewesen ist und durch die Formel



ausgedrückt werden kann.

Übrigens ist das Vanadintrioxyd nicht die einzige Substanz, die von Hydroxylamin oxydiert wird. Ich hatte Gelegenheit, zu konstatieren, daß auch die Sesquioxyde des Titans und des Molybdäns von ihm in die entsprechenden Dioxyde verwandelt werden. Da ich nicht glaube, daß Reaktionen, in welchen Hydroxylamin als Oxydationsmittel dient, bekannt sind, behalte ich mir deren Studium für die Zukunft vor, indem ich nach und nach alle jene niederen Oxyde untersuchen werde, deren reduzierende Eigenschaften stärker sind als die des Hydroxylamins.



Zur Darstellung dieser Verbindung wird Vanadinsäureanhydrid mit Wasser behandelt, welches Schwefelsäure im Verhältnis V:SO<sub>3</sub> enthält und die Lösung auf dem Wasserbade unter Zuhilfenahme von Schwefligsäureanhydrid vervollständigt; zur filtrierten blauen Flüssigkeit wird dann die berechnete Menge Rubidiumsulfat gesetzt. Durch Reduktion mit dem negativen Pol des Elementes wird die Flüssigkeit grün und giebt leicht Krystalle, über welche mir Dr. BARTALINI folgendes mitteilt:

„Krystallsystem: Regulär, pentagonal-hemiëdrisch (30. Klasse oder diakisdodekaedrische Klasse des kubischen Systems)“.

„Beobachtete Formen {111}, {100},  $\pi$ {210}.“

„Durchsichtige Krystalle von bläulich-violetter Farbe. Dimensionen 1—2 mm. Ziemlich ebene und spiegelnde Flächen. Vorherrschende Form {111}, die Formen {100},  $\pi$ {210} wenig entwickelt, aber stets vorhanden.“

Beobachtet:			Berechnet:	
Winkel:	Grenzwert:	Mittel:	<i>n</i>	
(100):(001)	89° 51' — 90° 59'	90° 45'	5	90° 0'
(111):(111)	70° 16' — 70° 43'	70° 31'	11	70° 32'
(100):(210)	26° 13' — 26° 37'	26° 28'	7	26° 34'

„Keine Spaltbarkeit. Muscheliger Bruch; glasiger Glanz. Sie zeigten sich im Orthoskop einfach brechend auf fast allen Punkten der untersuchten Schnitte.“



Der Rubidiumalaun ist viel weniger löslich als der Ammoniumalaun. Die konz. Lösungen sind grün, die verdünnten sind gelb oder braungelb und werden erst auf Zusatz von Säuren grün. Während die Mutterlaugen des Ammoniumalauns bei Luftzutritt ihre grüne Farbe vollkommen bewahren, auch wenn man sie auf ein ganz kleines Volumen und zu Syrupkonsistenz eindampft, werden die Mutterlaugen des Rubidiumalauns leicht blau. Es scheint also, als ob das Ammoniumsulfat dem Sulfat des Vanadintrioxyds größere Beständigkeit erteile, als das Rubidiumsulfat.

Der Rubidiumalaun verändert sich oberflächlich an der Luft etwas mehr als der Ammoniumalaun und erleidet innerhalb 24 Stunden nicht die leiseste Gewichtsveränderung. Bei  $100^{\circ}$  verliert er allmählich Wasser und wird gelblichgrün; bei  $230^{\circ}$  ist er wasserfrei. Über  $300^{\circ}$  erleidet er tiefgreifende Zersetzung. Wenn er wasserfrei geworden ist, hat er die Eigenschaft, sich in Wasser zu lösen, eingebüßt. Die quantitative Analyse wurde beschränkt auf Vanadin und Wasser, da mir die Bestimmung dieser beiden zum Nachweis der Reinheit genügend schien; denn über die Natur der Verbindung lassen die Darstellungsweise, die physikalischen und geometrischen Eigenschaften und die Reaktionen derselben nicht den geringsten Zweifel.

I. 0.5652 g entfärbten a) 20.2 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalpermanganatlösung und nach der Reduktion mit Schwefelsäureanhydrid b) 10.25 ccm derselben Lösung.

II. 0.5562 g verloren bei  $230^{\circ}$  0.2214 g.

Daraus ergibt sich:

Berechnet:			Gefunden:	
			I.	II.
$V_2O_3$	150	13.78	a) 13.40	b) 13.60
$4 SO_3$	320	29.41	—	—
$Rb_2O$	186	17.10	—	—
$24 H_2O$	432	39.71	—	39.80
	1088	100.00		

**Vanadincaesiumalaun**  $V_2O_3 \cdot (SO_3)_3 + Cs_2O \cdot SO_3 + 24 H_2O$ .

Wird auf eine der Darstellung des Rubidiumalauns völlig ähnliche Weise erhalten; man hat nur Rubidiumsulfat durch Caesiumsulfat zu ersetzen:

„Krystallsystem: Regulär, pentagonal-hemiëdrisch (30. Klasse oder diakisdodekaedrische Klasse des kubischen Systems).

Beobachtete Formen  $\{111\}$ ,  $\pi\{210\}$ ,  $\{100\}$ .

Krystalle von blafs-rubinroter in amethystvioletter Farbe, durchscheinend oder halbdurchscheinend, sehr zerbrechlich. Dimensionen 1—2 mm. Flächen eben und spiegelnd. Vorherrschende Form {111}, die Flächen von  $\pi$  {210} sind klein, aber immer vorhanden, die von {100} sehr klein und bei einigen Krystallen gar nicht ausgebildet.

Beobachtet:			Berechnet:
Winkel:	Grenzwert:	Mittel:	
(111):(111)	70° 3' — 70° 43'	70° 27'	70° 32'
(100):(210)	26° 34' — 26° 39'	26° 36'	26° 34'

Keine Spaltbarkeit. Muscheliger Bruch, glasig metallischer Glanz. Im Orthoskop einfach brechend an fast allen Stellen der untersuchten Schnitte.“

Der Caesiumalaun ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, so daß der größte Teil sich in dem Platinrezipienten absetzt, in welchem die Reduktion durch den negativen Pol ausgeführt wird; in der Hitze löst er sich bedeutend leichter und aus der kochend gesättigten Lösung scheidet er sich beim Erkalten reichlich wieder ab, wodurch die Reinigung dieser Verbindung sehr wesentlich erleichtert wird. Die heiß bereiteten Lösungen, wenn sie nicht angesäuert werden, sind niemals grün, sondern gelb oder braungelb; die Substanzmenge, welche in Lösung geht, ist zu klein, um eine grüne Flüssigkeit zu geben. Die Krystalle des Caesiumalauns sind an der Luft wenig veränderlich; bei 100° verlieren sie allmählich Wasser und werden bei 230° wasserfrei, wobei sie grüne Farbe annehmen; über 300° erleiden sie tiefgreifende Zersetzung.

I. 1.0599 g entfärbten a) 35.3 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalpermanganatlösung und nach Reduktion mit Schwefligsäureanhydrid entfärbten sie 17.9 ccm.

II. 0.7401 g verloren bei 230° 0.2690 g.

III. 0.4944 g verloren 0.1805 g.

Daraus ergibt sich:

Berechnet:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	150	12.68	a) 12.49 b) 12.64	—	—
4 SO <sub>3</sub>	320	27.05	—	—	—
Cs <sub>2</sub> O	281	23.76	—	—	—
24 H <sub>2</sub> O	432	36.51	—	36.35	36.50
	1183	100.00			

Es ist zu der Bestimmung des Vanadins in diesem wie in den anderen Alaunen zu bemerken, daß die mit a) bezeichneten Zahlen

im allgemeinen etwas kleiner sind als die mit b) bezeichneten, infolge einer leichten Oxydation, welche in der sehr kurzen, von der Analyse beanspruchten Zeit stattfindet. Die mit b) bezeichneten Zahlen sind naturgemäfs diejenigen, welche den Gehalt an Vanadin mit gröfserer Genauigkeit angeben.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Ich suchte auch die Alaune des Titantrioxyds darzustellen. Ihre Herstellung ist beträchtlich schwieriger als die der Alaune des Vanadintrioxydes. Ich habe zwar schon sichere Anzeichen für ihre Existenz bekommen, doch gelang mir bis jetzt nur die Darstellung des Rubidiumalauns.

*Florenz, Laboratorio di Chimica Earmaceutica del R. Istituto Superiore.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1895.

---



## Einige Produkte, die durch Einwirkung von Blei und von Kaliumnitrit auf Bleinitrat entstehen.

Von

FRANZ PETERS.

### Einleitung.

PROUST machte im Anfange dieses Jahrhunderts zuerst die Beobachtung, daß sich metallisches Blei in einer wässrigen Lösung von Bleinitrat beim Erwärmen auflöst, und daß beim Erkalten der Flüssigkeit ein Salz in gelben, glänzenden Schuppen anschießt.

Er erklärte die Bildung des Salzes durch eine Reduktion des Bleioxydes und betrachtete es demnach als ein salpetersaures Bleisuboxyd. THOMSON<sup>1</sup> meinte, es unterschiede sich vom Bleinitrat nur durch ein Übermaß von Base. J. BERZELIUS<sup>2</sup> studierte im Verlaufe seiner Arbeit über Salpetersäure und salpetersaure Salze die Einwirkung von Blei auf Bleinitratlösung näher. Außer dem Salze PROUST's, das er für basisch salpetrigsaures Bleioxydul erklärte, stellte er noch zwei andere Verbindungen dar, die er als neutrales salpetrigsaures Bleioxydul und überbasisch salpetrigsaures Bleioxydul bezeichnete. Er beobachtete auch zuerst im Verlaufe der Operation eine Entwicklung von „Salpetergas“, dem wenig „Stickgas“ beigemischt wäre. Ohne Kenntnis der BERZELIUS'schen Arbeiten beschrieb CHEVREUL<sup>3</sup> in demselben Jahre (1812) die Darstellung und Eigenschaften der erwähnten drei Salze. Das letzte war aber seiner Meinung nach mit dem BERZELIUS'schen nicht identisch, da es eine andere Farbe hatte und durch Einwirkung von 134.5 g Blei auf 100 g Bleinitrat entstand, während sich bei BERZELIUS nur 127 g bzw. 116.5 g Blei gelöst hatten. Sein Salz sollte mehr Base enthalten. Diese Ansicht erwies sich aber als falsch. E. PELIGOT<sup>4</sup> erhielt außer den bis dahin bekannten Ver-

<sup>1</sup> Thomson, *Système de chimie*.

<sup>2</sup> *Gilb. Ann.* 40, 186; 46, 157.

<sup>3</sup> *Ann. de Chim.* 83, 72; 84, 9.

<sup>4</sup> *Ann. Chim. Phys.* (3) 2, 87.

bindungen noch ein orangefarbenes Salz, dem er die Zusammensetzung  $N_2O_8 \cdot 7PbO \cdot 3HO$  (nach alter Schreibweise) zuerkannte. Die Salze von BERZELIUS und CHEVREUL enthalten nach ihm keine salpetrige, sondern Untersalpetersäure.

Durch die erwähnten Arbeiten waren folgende Salze bekannt geworden:

- 1)  $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 2PbO_2H_2$  (gelb),
- 2)  $PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 4PbO_2H_2$  (gelb),
- 3)  $PbN_2O_4 + PbO_2H_2 + 2PbO$  (fleisch-, rosen-, ziegelrot),
- 4)  $PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 3PbO_2H_2 + 2PbO$  (orange).

Die erste Verbindung wurde durch Einwirkung eines Atoms Blei auf 1 Molekül Bleinitrat in kochender oder heißer Lösung erhalten; die zweite aus dieser durch Fällen der Hälfte des Bleioxydes mit Schwefelsäure oder durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung, die dritte durch zwölfstündiges Kochen der Lösung eines Moleküls Bleinitrat mit  $1\frac{1}{2}$  Atomen oder mehr (127 oder 135 %) Blei; unterbrach man das Kochen vorher, so erhielt man ein Gemenge des ersten und des vierten Salzes, aus dem durch siedendes Wasser das erste auszuziehen war; das vierte Salz bildete sich auch beim Kochen der Lösung des ersten mit Bleioxyd. Außerdem bekamen CHEVREUL und PÉLIGOT durch Einleiten von Kohlensäure in eine heiße Lösung der dritten Verbindung lange, gelbe Prismen des neutralen salpetrigsauren Bleioxydes, von denen sie aber keine Analysen mitteilten.

Wenige Jahre nach PÉLIGOT veröffentlichte TH. BROMEIS<sup>1</sup> seine Arbeit über die durch Einwirkung von Bleinitrat auf Blei entstehenden Salze. Er zeigte wie man durch langdauernde Einwirkung der beiden Stoffe auf einander und durch Behandeln der Lösungen der bekannten Präparate mit metallischem Blei neue Verbindungen erhalten könne.

Außer den bereits beschriebenen Salzen stellte er folgende dar:

- 5)  $3PbN_2O_6 + PbN_2O_4 + 6PbO_2H_2 + 4PbO$  (hell ziegelrot) durch mehrtägiges Sieden einer Bleinitratlösung über einem großen Überschuß von Blei,
- 6)  $PbN_2O_6 + 3PbN_2O_4 + 6PbO_2H_2 + 4PbO$  (orangerot) nach demselben Verfahren wie 4,
- 7)  $PbN_2O_4 + PbO_2H_2$  (goldgelb) durch kurzes Sieden der Lösung des Salzes 1 über Blei,

<sup>1</sup> *Ann. Chem. Pharm.* 72, 38.

- 8)  $\text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}$  (feuerrot oder grün) durch mehrstündiges Sieden der Lösung des Salzes 4 über Blei.

N. VON LORENZ<sup>1</sup> hat endlich durch Behandeln einer Bleinitratlösung bei 60°—70° oder in der Siedhitze mit Bleimengen, die, auf 1 Molekül Nitrat bezogen, von 1 bis  $2\frac{1}{4}$  Atom um je  $\frac{1}{4}$  Atom zunahmen und unter Berücksichtigung der etwa dazwischen entstehenden Produkte eine lange Reihe von Salzen erhalten, von denen folgende an dieser Stelle noch nicht erwähnt sind:

- 9)  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbO}_2\text{H}_2$  (gelblich weifs) durch  $\frac{1}{4}$ - bis  $\frac{3}{4}$ stündige Einwirkung von 31.27 g Blei (1 At.) auf 50 g Bleinitrat (1 Mol.) in 1 l Wasser oder durch  $\frac{1}{2}$ stündiges Kochen derselben Mengen,
- 10)  $3(2\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 3\text{PbO}_2\text{H}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$  (hellgelb) bei den vorigen Verhältnissen nach  $2\frac{1}{2}$  Stunden,
- 11)  $3(\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2) + 4\text{H}_2\text{O}$  (citronengelb) durch vollständige Lösung von 31.27 g Blei in der wässrigen Lösung von 50 g Bleinitrat nach 6 Stunden,
- 12)  $6\text{PbN}_2\text{O}_6 + 7\text{PbN}_2\text{O}_4 + 13\text{PbO}_2\text{H}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (dem äusseren Ansehen nach von 11 nicht zu unterscheiden) aus 50 g Bleinitrat und 34 g Blei nach 7 Stunden,
- 13)  $3\text{PbN}_2\text{O}_6 + 5\text{PbN}_2\text{O}_4 + 8\text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  aus 1 Mol. Bleinitrat und  $1\frac{1}{4}$  At. Blei,
- 14)  $3(\text{PbN}_2\text{O}_6 + 2\text{PbN}_2\text{O}_4 + 3\text{PbO}_2\text{H}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$  (13 ähnlich) aus 50 g Bleinitrat und 42 g Blei,
- 15)  $3(\text{PbN}_2\text{O}_6 + 3\text{PbN}_2\text{O}_4 + 4\text{PbO}_2\text{H}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$  (tiefere Nüance) aus 50 g (1 Mol.) Bleinitrat und 46.9 g ( $1\frac{1}{2}$  At.) Blei.

Salz 13) hält er mit 1) für identisch, 4) mit seinem  $2\text{PbN}_2\text{O}_6 + 3\text{PbN}_2\text{O}_4 + 6\text{PbO}_2\text{H}_2 + 5\text{PbO}$ , 3) mit seinem  $\text{PbN}_2\text{O}_4 + \text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{PbO}$ , 7) höchst wahrscheinlich mit seinem  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 4\text{PbN}_2\text{O}_4 + 5\text{PbO}_2\text{H}_2$  oder  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 5\text{PbN}_2\text{O}_4 + 6\text{PbO}_2\text{H}_2$ , 6) mit seinem  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 2\text{PbN}_2\text{O}_4 + 4\text{PbO}_2\text{H}_2 + 3\text{PbO}$  und 8) mit seinem  $11\text{PbN}_2\text{O}_4 + \text{PbO}_2\text{H}_2 + 20\text{PbO}$ . Dagegen meint er, dafs 1) in Wirklichkeit mehr salpetrige Säure enthalten müsse als der Formel entspricht; das reine Salz sei 11).

Die Hoffnung, die von v. LORENZ aufgestellten Formeln auf einfachere zurückführen zu können, veranlafste mich; die Produkte, die bei der Einwirkung allmählig steigender Mengen Blei auf siedende wässrige Bleinitratlösung erhalten werden, unter etwas abgeänderter

<sup>1</sup> *Wien. Akad. Ber.* (2. Abth.) 24, 1133.



Konzentration der Lösung und unter genauer Beobachtung der zur Lösung des Bleis erforderlichen Zeit, nochmals zu untersuchen. Daran schloß ich Versuche über die Einwirkung von Bleioxyd auf kochende Lösungen einiger Salze, die auf dem ersten Wege erhalten werden, und über ihre Umsetzung, sowie über die Wechselzersetzung von Bleinitrat mit Kaliumnitrit. Über den letzteren Gegenstand gab es bis dahin nur eine Angabe LANGS,<sup>1</sup> der aus Bleinitrat und einem bedeutenden Überschuße von Kaliumnitrit das Salz  $2\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 6\text{KNO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  bekommen haben will.

Außer den meisten der Verbindungen, die durch die früheren Arbeiten bekannt geworden waren, stellte ich eine Reihe neuer dar, sodafs die Zahl der Salze, die nach einer der erwähnten Weisen, öfter auf mehreren Wegen zu erhalten sind, auf 28 stieg. Die Krystallform aller ist sehr ähnlich, und es ist, wie ich in dem letzten Abschnitte eingehender auseinander gesetzt habe, äußerst wahrscheinlich, dafs die Mehrzahl isomorphe Mischungen sind je zweier der Salze:  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbO}_2\text{H}_2$ ,  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2$ ,  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{PbO}$ ,  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2$ ,  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{PbO}$ ,  $\text{PbN}_2\text{O}_4 + \text{PbO}_2\text{H}_2$ ,  $\text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}$  und  $\text{PbN}_2\text{O}_4 + \text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{PbO}$ .

#### Darstellung der Salze.

Um Wiederholungen zu vermeiden, soll hier das allgemeine Verfahren angegeben werden. Bleinitrat wurde in ausgekochtem, kochendem Wasser, das sich in einem langhalsigen Kolben befand, gelöst und zu der Lösung auf einmal die berechnete Menge Blei in kleinen, dünnen, durchaus blanken Schnitzeln gesetzt. Dann wurde der Kolben mit einem durchbohrten Kork verschlossen und die Flüssigkeit auf dem Sandbade in gelindem Kochen erhalten. Das verdampfte Wasser wurde von Zeit zu Zeit durch kochendes, ausgekochtes ersetzt, und der Kolbeninhalt ab und zu tüchtig umgeschüttelt. Die Auflösung des Bleis geht bis zu einem gewissen Zeitpunkte nur langsam von statten, dann sehr schnell, bis nur noch ein verhältnismäßig kleiner Rückstand übrig bleibt, und schliesslich bis zu dessen vollständigem Verschwinden mit außerordentlicher Trägheit. Nach der Auflösung wurde die Flüssigkeit filtriert und in Krystallisationsschalen erkalten gelassen. Einige Male habe ich auch, um die Abkühlung zu verlangsamen, die Schalen in Watte eingepackt, wodurch ich gröfsere Krystalle zu erzielen hoffte. Dem

<sup>1</sup> *Sv. Vetensk. Akad. Handl.* (1860); *Jahresber.* (1862), 102.

Augenscheine nach gelang dies auch in manchen Fällen; eine nähere Untersuchung zeigte jedoch, daß sich nur mehr Krystalle wie unter gewöhnlichen Verhältnissen über einander geschoben hatten. Die Krystalle wurden nach dem Abgießen der Mutterlauge mit kaltem ausgekochtem Wasser gut gewaschen, zwischen Fließpapier abgedrückt und an der Luft völlig getrocknet. In den Fällen, wo ich die Mutterlauge nochmals eindampfte, geschah dies, nachdem sie durch Filtration von übergeschwemmtem erstem Anschusse und von der Bleicarbonatschicht, die sich beim Stehen auf ihr gebildet hatte, befreit war, durch allmähliches Eindampfen im Kolben. Ähnlich verfuhr ich zur Herstellung der Verbindungen, die durch Einwirkung von Bleioxyd auf die vorher erhaltenen Salze entstehen.

Zum Studium der Einwirkung von Kaliumnitrit auf Bleinitrat und auf die nach der ersten Methode dargestellten basischen Salze konnte nicht von dem käuflichen festen Nitrit ausgegangen werden, da dieses einen sehr wechselnden Gehalt an salpetriger Säure besitzt. Ich benutzte deshalb eine Lösung, die im ccm 0.0574 g  $N_2O_3$  enthielt. Auch bei dieser Versuchsreihe kamen nur ausgekochte Lösungen zur Verwendung.

#### Analytische Methoden.

Zur Bestimmung des Bleis wurde im allgemeinen die Substanz im Porzellantiegel mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure übergossen, diese auf dem Sandbade abgedampft und der letzte Rest über freier Flamme entfernt. Dann wurde noch einige Minuten schwach geglüht, mit der Vorsicht, daß die Spitze der Flamme nur gerade den Boden des Tiegels berührte. Dadurch wird eine teilweise Umwandlung des Sulfats in Carbonat vermieden. Nur ganz vereinzelt fällte ich das Blei durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Alkohol zu der heißen Salzlösung. Ein Exsikator ist hier vollständig zu entbehren, der leere Tiegel wird im Arbeitsraume erkalten gelassen, 10 Minuten in die Wage gestellt und dann gewogen. Ebenso verfährt man mit dem Tiegel, wenn er das Bleisulfat enthält.

Salpetrige Säure bestimmt man am genauesten, wie kurze Zeit nach Beendigung meiner Arbeit wieder G. LUNGE<sup>1</sup> durch Mitteilung vergleichender Versuche eines seiner Schüler bewiesen hat, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Doch giebt

<sup>1</sup> Zeitschr. angew. Chem. 1891, 629.



die Methode, wenn man Kaliumpermanganat bis zur minutenlangen Rotfärbung in die Nitratlösung fließen läßt (FELDHAUS-BOECKMANN) zu niedrige und unter einander nicht gut stimmende Resultate, weil etwa entstehendes Stickoxyd zu leicht, ohne oxydiert zu werden, aus der Flüssigkeit entweichen kann. Auch die Vorsichtsmafsregeln unter denen N. v. LORENZ<sup>1</sup> arbeitete, dürften die Fehler, die der Methode in der ursprünglichen Gestalt anhaften, nicht ganz beseitigen. Ich wandte deshalb die Modifikation an, die G. LUNGE<sup>2</sup> zuerst für die Nitroseanalyse vorgeschlagen hat: Man läßt die Nitritlösung bei 30—40° zu der mit Schwefelsäure angesäuerten Chamäleonlösung fließen. Nach der oben erwähnten Mitteilung<sup>3</sup> beträgt bei dieser Arbeitsweise unter Anwendung von Halbnormalchamäleon die Abweichung von den theoretischen Werten  $\pm 0.1\%$ , bei Zehntelnormalchamäleon der größte Fehler  $-0.23$ , die übrigen bis  $\pm 0.16\%$  vom Mittel. Weil ich mit Bleisalzen zu thun hatte, zog ich es vor, mit Salpetersäure statt mit Schwefelsäure anzusäuern. Zuerst wurde immer ein Vorversuch angestellt, um die ungefähr erforderliche Nitritmenge zu ermitteln. Bei den eigentlichen Bestimmungen wurde dann der größte Teil des Nitrits zu der kalten Chamäleonlösung gesetzt, darauf diese auf 30—40° erwärmt und zu Ende titriert. Die Nitritlösungen wurden sehr verdünnt angewendet, stets auf 200 ccm aufgefüllt und von einer solchen Konzentration gewählt, dafs die in ihnen enthaltene Menge salpetriger Säure bei allen Versuchen annähernd dieselbe war. Den Titer der Chamäleonlösung, von der zu jeder Bestimmung 10 ccm verwendet wurden, stellte ich, unter Beobachtung der eben angeführten Verhältnisse, mit Silbernitrit. Die im folgenden in Betracht kommenden Titer sind:

- 1) 1 ccm  $\text{KMnO}_4 = 0.0013446 \text{ g } \text{N}_2\text{O}_3$ ,
- 2) 1 „ „ = 0.0013348 „ „ ,
- 3) 1 „ „ = 0.001319 „ „ ,
- 4) 1 „ „ = 0.0012886 „ „ ,

Bei der Wiedergabe der Analysenresultate habe ich auf den Titer in der Art hingewiesen, dafs ich seine Zahl als Index den ccm anfügte.

Die Bestimmung der Salpetersäure wurde indirekt ausgeführt, indem erst die Gesamt-Stickstoff-Menge ermittelt, von dieser

<sup>1</sup> *Wien. Akad. Ber.* (2. Abteil.) **24**, 1138.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **10**, 1074.

<sup>3</sup> *Zeitschr. angew. Chem.* (1891), 629.



der Nitritstickstoff subtrahiert und aus der Differenz der Salpetersäuregehalt berechnet wurde.

Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes benutzte ich die zuerst von HARCOURT<sup>1</sup> vorgeschlagene, später von J. M. EDER<sup>2</sup> modifizierte Methode. Sie beruht darauf, daß man den Stickstoff in einer alkalischen Lösung des Salzes durch ein Gemenge von fein granuliertem Zink und Eisenfeilspähnen in Ammoniak überführt, dieses abdestilliert und in überschüssiger titrierter Zehntelnormalsäure auffängt. Zinkstaub kann man an Stelle des granulierten Zinks nicht verwenden, da die Flüssigkeit dann bei der Destillation zu stark schäumt. Dieses Schäumen bildet überhaupt einen Übelstand der Methode. Es wird auch bei Anwendung der von J. M. EDER vorgeschlagenen ganz bestimmten Mengen der Reduktionsmaterialien und der Kalilauge, sowie eines Luftstromes nicht immer und nicht mit genügender Sicherheit vermieden. Ich wählte deshalb als Reduktionsgefäß einen geräumigen (1 l-) Kolben mit doppelt durchbohrtem Korke. Die durch die eine Bohrung gehende Röhre stellte die Verbindung mit dem Kühler und dadurch mit den Absorptionsflaschen her; die durch die andere Bohrung eingeführte reichte bis zum Boden des Kolbens und diente zum Einleiten von Wasserdampf. Gleichzeitig konnte von einem Gasometer aus ein Luftstrom durch den Apparat geschickt werden. Die Absorptionsgefäße bestanden aus zwei kleinen Erlenmeyerschen Kolben mit doppelt durchbohrten Stopfen. Das vom Kühler kommende Rohr reichte gerade durch den Stopfen des ersten Kolbens hindurch, während das durch die zweite Bohrung eingeführte im ersten Kolben einige cm vom Boden abblieb und im zweiten ihn berührte. Durch diese Anordnung wird ein Hinüberpressen der vorgeschlagenen Säure aus dem ersten in das zweite Absorptionsgefäß und bei nachlassendem Gasdrucke ein Zurücksteigen im entgegengesetzten Sinne vermieden, so daß das eine Ende der  $\square$  Röhre beständig in die Säure taucht. Bei den notwendigen Schlauchverbindungen ist darauf zu sehen, daß stets Glas an Glas stößt. In den Reduktionskolben kam das trockene Salz. Dazu wurden auf etwa 0.07 g Stickstoff 50 g fein granuliertes Zink, 25 g Eisenfeile, 50 ccm Wasser und etwas Paraffin gesetzt. Letzteres soll bei der späteren Destillation ein Schäumen verhindern. Dann wurden 8—10 g Kalium-

<sup>1</sup> *Journ. chem. Soc.* 15, 385.

<sup>2</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* 16, 309.

hydroxyd hinzugefügt, schnell der Kork aufgesetzt und die Verbindung mit dem Kühler hergestellt. Schon vorher muß man das Dampfzuleitungsrohr durch Schlauch und Quetschbahn verschließen und die mit der Zehntelnormalsäure beschickten ERLÉNMEYER'schen Kölbchen mit dem Kühler verbinden, damit durch den sich sofort entwickelnden Wasserstoff kein Ammoniak unabsorbiert mitgerissen werden kann. Man läßt nun einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Enthält die angewendete Salzmenge etwa 0.07 g Stickstoff, so genügen 1—2 Stunden; doch habe ich zur Kontrolle in den meisten Fällen, wenigstens die eine Probe über Nacht stehen lassen. Kann man annehmen, daß die Reduktion der Stickstoffsäuren zu Ammoniak vollendet ist, so wird der Kolben auf dem Sandbade bis zum Schmelzen des Paraffins erhitzt, dann die Flamme entfernt und weiter mit Wasserdampf überdestilliert, wie es zuerst von FR. RÜDORFF vorgeschlagen wurde. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde wird die Destillation, während welcher noch ein Luftstrom durch den Apparat geleitet werden kann, unterbrochen, das Kühlerrohr nachgespült und die überschüssige Säure mit Methylorange als Indikator zurücktitriert.

Vorgeschlagen wurde stets Salpetersäure. Ihre Titer waren folgende:

- 1) 1 ccm  $\text{HNO}_3 = 0.005963 \text{ g}$ ,
- 2) 1 „ „ = 0.00695 g,
- 3) 1 „ „ = 0.0062842 g.

Die dem Titer entsprechende Zahl wurde bei den nachstehenden Versuchsergebnissen den neutralisierten ccm  $\text{HNO}_3$  als Index angefügt.

Das in der Form von Hydroxyl in den zu untersuchenden Verbindungen enthaltene Wasser ist bisher nicht bestimmt worden. Folgende Methode ergibt es aber. Die Lösung der Salze in ausgekochtem Wasser wird siedend mit einer gemessenen Menge überschüssiger titrierter Salpetersäure versetzt, unter Einleiten von Kohlensäure zur Vertreibung der salpetrigen Säure einige Zeit gekocht, abgekühlt und mit titrierter Kalilauge bis zur Lachsfärbung versetzt. Zieht man von der im Ganzen verbrauchten Menge Salpetersäure die zur Oxydation des Nitrits nötige ab, die aus dem gefundenen  $\text{N}_2\text{O}_3$ -Gehalte des angewendeten Salzes berechnet werden kann, so hat man die Menge Salpetersäure, die zur Überführung des Hydroxydes in Nitrat erforderlich ist. Aus ihr kann man die als Hydroxyl in der Verbindung enthaltene Wassermenge berechnen.



Werden die einzelnen Manipulationen ohne Unterbrechung, möglichst rasch hinter einander ausgeführt, so erhält man auf 0.2—0.3 % genaue Resultate.

Nicht anwendbar ist natürlich, streng genommen, die Methode bei den Salzen, die außer Bleihydroxyd noch Bleioxyd als solches enthalten. Aber, abgesehen davon, daß sie ein Kriterium bildet, ob eine solche Verbindung wirklich vorliegt, ist sie auch hier insofern nicht ohne Nutzen, als man aus den nach Berücksichtigung der salpetrigen Säure gefundenen g Salpetersäure die an O und OH gebundene Menge Blei und demnach auch ihr Verhältnis zu der als Nitrat und Nitrit in dem Salze vorhandenen ausrechnen kann. Ein gewisser Wert der Methode in diesem Falle besteht ferner darin, daß sie auch hier noch zur Ermittlung des Hydroxyl-Wasser-Gehaltes herangezogen werden kann, wenn man die am Schlusse erhaltene Salpetersäuremenge in dem Verhältnisse verkleinert, in dem der Formel nach O und OH zu einander stehen und den so gefundenen Wert der Wasserberechnung zu Grunde legt. Die dergestalt ermittelten Prozentzahlen haben zwar nicht den Wert der ausschließlich durch Analyse gefundenen, sind aber immerhin zur Beurteilung der Richtigkeit der aufgestellten Formel von einiger Bedeutung.

Der Krystallwassergehalt wurde nicht bestimmt.

#### Einwirkung von metallischem Blei auf wässrige Bleinitratlösung.

1) 50 g Bleinitrat, 4.6 g Blei ( $7\text{PbN}_2\text{O}_6:1\text{Pb}$ ), 1 l Wasser von 60—70°. Weiße, perlmutterglänzende Blättchen.

0.7727 g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 27.23 ccm  $\text{HNO}_3(3)=18.98\%$   $\text{N}_2\text{O}_5$ .  $\text{N}_2\text{O}_3$  war nicht vorhanden, da Chamäleonlösung nicht reduziert wurde.

Das erhaltene Salz ist demnach:  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbO}_2\text{H}_2$

$\text{N}_2\text{O}_5$  Gefunden: 18.90 Berechnet: 18.98

2) 50 g Bleinitrat, 7.8 g Blei ( $4\text{PbN}_2\text{O}_6:1\text{Pb}$ ),  $1\frac{1}{2}$  ( $\frac{3}{4}$ ) l Wasser,  $4\frac{1}{2}$  (2) Stunden. Die Flüssigkeit färbt sich nur sehr allmählich, so daß sie in dem ersten Viertel der zur vollständigen Lösung des Bleis nötigen Zeit nur einen schwach gelben Schein besitzt. Die endgültige Färbung steht an Intensität hinter der mit weit mehr (33—39 g) Blei erhaltenen dem Augenscheine nach nicht zurück. Schwach gelbliche, spitze rhombische Krystalle oder lichtstrohgelbe, pfriemförmige, wenig glänzende Aggregationen. Letztere Modifikation wurde bei Anwendung von  $1\frac{1}{2}$  l, erstere bei Anwendung von  $\frac{3}{4}$  l Wasser erhalten. Die Mutterlauge ( $1\frac{1}{2}$  l), die stark gelb ge-



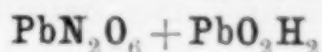
färbt ist, giebt, auf die Hälfte eingedampft, ganz ähnliche Aggregationen. Sie haben, wie die Zahl unter a) zeigt, dieselbe Zusammensetzung wie der erste Anschufs.

0.7768 (0.9791)<sup>1</sup> g Substanz gaben 0.8203 (1.0378) g PbSO<sub>4</sub> = 77.70 (77.98) % PbO.

0.8330 g Substanz a) gaben 0.8821 g PbSO<sub>4</sub> = 77.91 % PbO.

0.5097 (0.4423) g Substanz Zur Überführung des Hydroxyds in Nitrat gebraucht 16.92 (14.78) ccm HNO<sub>3</sub>(<sup>2</sup>) = 3.29 (3.32) % H<sub>2</sub>O.

Diese Resultate ergeben die Formel:



Gefunden:			Berechnet:	
		a.	Mittel	
PbO . . . . .	77.70	77.98	77.91	77.86
H <sub>2</sub> O (Hydroxyl-)	3.29	3.32		3.31

3) 25 g Bleinitrat, 7.8 g Blei (2PbN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:1Pb),  $\frac{1}{4}$  l Wasser, 1 Stunde. Die Lösung war nur schwach getrübt. Eine Probekrystallisation zeigte unter dem Mikroskope Rhomboëder, die vorwogen, und Tafeln, deren Zahl beim Stehenlassen der Lauge über Nacht zunahm. Bei einem erneuten Versuche wurden deshalb folgende Bedingungen innegehalten:

50 g Bleinitrat, 15.6 g Blei,  $1\frac{1}{2}$  l Wasser von 65—70°, 4 $\frac{1}{2}$  Stunden. Gesammelt und analysiert wurden nur die hellgelben, stark perlmutterglänzenden Schüppchen, die sich bei einer Temperatur der Lösung zwischen 70° und 35° ausschieden. Bei weiterem Abkühlen der bei 35° abgegossenen Flüssigkeit wurde wieder ein Gemenge erhalten.

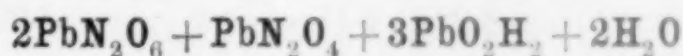
0.6011 (0.6400) g Substanz lieferten 0.6403 (0.6793) g PbSO<sub>4</sub> = 78.37 (78.09) % PbO.

0.7022 (1.2840) g Substanz. NH<sub>3</sub> neutralisierte 25.89 (46.00) ccm HNO<sub>3</sub>(<sup>2</sup>) = 5.16 (5.02) % N.

0.3656 (0.5940; 0.5777; 0.4919) g Substanz. Verbraucht: 148.55 (97.07 99.25; 109.45) ccm (<sup>2</sup>) = 4.92 (4.63; 4.66; 4.96) % N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

4.94 (4.65) % N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.82 (1.72) % N, mithin ist vorhanden Nitrat-N = 3.34 (3.30) % = 12.85 (12.70) % N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Nach diesen Prozentzahlen läßt sich für das Salz die Formel aufstellen:



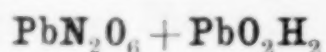
<sup>1</sup> Die bei Angabe der Analysen in Klammern stehenden Zahlen gelten für die Kontrollversuche.

		Gefunden:				Mittel:	Berechnet:
PbO . . . . .	78.37	78.09	—	—	—	78.23	77.77 %
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	12.85	12.70	—	—	—	12.78	12.57 „
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4.92	4.63	4.66	4.96	—	4.79	4.43 „
H <sub>2</sub> O (Hydroxyl-) . . . . .	—	—	—	—	—	—	3.14 „
H <sub>2</sub> O (Krystall-) . . . . .	—	—	—	—	—	—	2.09 „
							100.00 %
N . . . . .	5.16	5.02	—	—	—	5.09	4.90

Läßt man die bei 35° abgegoßene Mutterlauge einen Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen, trennt dann die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen und dampft sie 2 Stunden lang auf die Hälfte ein, so erhält man weiße, glänzende Blättchen neben pfriemförmigen Aggregationen (vgl. 2).

0.9393 g Substanz ergaben 0.9960 g PbSO<sub>4</sub> = 78,02 % PbO.

Aussehen und Analyse erwiesen also diesen Anschufs als



	Gefunden:	Berechnet:
PbO	78.02	77.95

4) 50 g Bleinitrat, 19.6 g Blei (8PbN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:5Pb), 1 1/2 l Wasser, 6 1/2 Stunden. Auch hier wird die Flüssigkeit erst nach etwa 3/4 Stunden einigermaßen deutlich gelb. Ziemlich groß ausgebildete, schwefelgelbe, stark glänzende Krystalle, die sich häufig zu schuppigen Aggregaten übereinanderschieben.

1.0433 (0.7473; 0.6084) g Substanz ergaben 1.1052 (0.7937; 0.6458) g PbSO<sub>4</sub> = 77.94 (78.14; 78.10) % PbO.

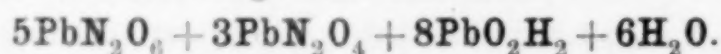
1.6450 (0.8255) g Substanz. NH<sub>3</sub> neutralisierte 51.87 (26) ccm HNO<sub>3</sub>(<sup>2</sup>) = 4.88 (4.88) % N.

0.4509 (0.4198; 0.4155) g Substanz. Verbraucht 118.4 (126.4; 129.15) ccm (<sup>1</sup>) = 5.04 (5.07; 5.01) % N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

5.04 % N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1.86 % N, mithin Nitrat-N = 3.02 % = 11.62 (11.62) % N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

0.3489 (0.2983) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 14.89 (12.94) ccm HNO<sub>3</sub>(<sup>2</sup>) = 0.103485 (0.089933) g HNO<sub>3</sub>. Zur Oxydation von 5.04 % N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind nötig 0.029141 (0.024915) g HNO<sub>3</sub>, sodafs zur Überführung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden: 0.074344 (0.065018) g HNO<sub>3</sub>, die entsprechen 3.04 (3.11) % H<sub>2</sub>O.

Aus diesen Werten folgt die Formel



	Gefunden:				Mittel:	Berechnet:
PbO . . . . .	77.94	78.14	78.10	—	78.06	77.75 %
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	11.62	11.62	—	—	11.62	11.78 „
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	5.04	5.07	5.01	—	5.04	4.98 „
H <sub>2</sub> O (Hydroxyl-) . . . . .	3.04	3.11	—	—	3.08	3.14 „
H <sub>2</sub> O (Krystall-) . . . . .	—	—	—	—	—	2.35 „
						100.00 %
N . . . . .	4.88	4.88	—	—	4.88	4.90

5) 50 g Bleinitrat, 23,5 g Blei ( $4\text{PbN}_2\text{O}_6:3\text{Pb}$ ),  $1\frac{1}{2}$  l Wasser,  $2\frac{1}{4}$  Stunden. Tafelförmige Kryställchen, deren Farbe eine etwas andere Nüance als die der unter 4) zeigt, und die weniger stark glänzen.

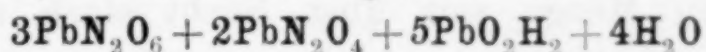
1.3374 g Substanz lieferten 1.4136 g  $\text{PbSO}_4 = 77.77\%$  PbO.

2.0357 (1.6017) g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 72.32 (56.30) ccm  $\text{HNO}_3^{(3)} = 4.97$  (4.92)  $\%$  N.

0.5205 (0.3858) g Substanz. Verbraucht 99.27 (130.18) ccm  $^{(2)} = 5.17$  (5.32)  $\%$   $\text{N}_2\text{O}_3$ .

5.32 (5.17)  $\%$   $\text{N}_2\text{O}_3 = 1.96$  (1.91)  $\%$  N, mithin Nitrat-N = 3.01 (3.01)  $\%$  = 11.58 (11.58)  $\%$   $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Die gefundenen Analysenresultate weichen nur wenig von denen des Salzes 4) ab, stimmen aber genauer mit der Formel überein:



	Gefunden:		Mittel:	Berechnet:
PbO . . . . .	77.77	—	77.77	77.74 $\%$
$\text{N}_2\text{O}_5$ . . . . .	11.58	11.58	11.58	11.31 „
$\text{N}_2\text{O}_3$ . . . . .	5.32	5.17	5.25	5.30 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Hydroxyl-) . . . . .	—	—	—	3.14 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Krystall-) . . . . .	—	—	—	2.51 „
				100.00 $\%$
N . . . . .	4.97	4.92	4.95	4.90

6) 50 g Bleinitrat, 27.4 g Blei ( $8\text{PbN}_2\text{O}_6:7\text{Pb}$ ),  $1\frac{1}{2}$  l Wasser,  $2\frac{1}{2}$  Stunden. Die Flüssigkeit wurde fast sofort nach dem Eintragen des Bleis gelblich und trübte sich nur zum Schlusse ein wenig. Die Krystallisation begann erst nach etwa 1 Stunde und lieferte Tafeln, die sich zu ziemlich großen schuppenförmigen Bildungen übereinanderlagerten und dem äußeren Ansehen nach nicht von 5) zu unterscheiden waren.

0.7125 (1.2294) g Substanz gaben 0.7517 (1.2987) g  $\text{PbSO}_4 = 77.62$  (77.72)  $\%$  PbO.

1.2749 (1.1803) g Substanz,  $\text{NH}_3$  neutralisierte 40.39 (37.11) ccm  $\text{HNO}_3^{(2)} = 4.90$  (4.87)  $\%$  N.

0.3101 (0.6235) g Substanz. Verbraucht 129.1 (65.02) ccm  $^{(2)} = 6.67$  (6.59)  $\%$   $\text{N}_2\text{O}_3$ .

6.67 (6.59)  $\%$   $\text{N}_2\text{O}_3 = 2.46$  (2.43)  $\%$  N, mithin Nitrat-N = 2.44 (2.44)  $\%$  = 9.39 (9.39)  $\%$   $\text{N}_2\text{O}_5$ .

1.0593 (0.8607; 0.6589; 0.5067) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 47.16 (39.59; 29.8; 23.1) ccm  $\text{HNO}_3^{(2)} = 0.327761$  (0.27515; 0.20711; 0.160545) g  $\text{HNO}_3$ . Zur Oxydation von 6.63  $\%$   $\text{N}_2\text{O}_3$  sind nötig 0.116386 (0.094566; 0.072394; 0.055672) g  $\text{HNO}_3$ , so daß zur Überführung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.211375 (0.180584; 0.134716; 0.104873) g  $\text{HNO}_3$ , die entsprechen 2.85 (3.00; 2.92; 2.96)  $\%$   $\text{H}_2\text{O}$ .



Aus diesen Zahlen mufs folgende Formel gefolgert werden:



	Gefunden:				Mittel:	Berechnet:
PbO . . . . .	77.62	77.72	—	—	77.67	77.68 %
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	9.39	9.39	—	—	9.39	9.42 „
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	6.67	6.59	—	—	6.63	6.63 „
H <sub>2</sub> O (Hydroxyl-) . . . . .	2.85	3.00	2.92	2.96	2.92	3.14 „
H <sub>2</sub> O (Krystall-) . . . . .	—	—	—	—	—	3.13 „
						100.00 %
N . . . . .	4.90	4.87	—	—	4.89	4.89 „

7) 50 g Bleinitrat, 31.3 g Blei ( $1\text{PbN}_2\text{O}_6:1\text{Pb}$ ),  $1\frac{1}{2}$  l Wasser,  $2\frac{1}{2}$  Stunden. Aus der Lösung begannen nach etwa 1 Stunde grofse, schwefelgelbe, stark glänzende Krystallaggregationen anzuschiefsen, deren Menge sich über Nacht stark vermehrte. Die Mutterlauge war farblos.

0.6559 (0.6227) g Substanz gaben 0.6944 (0.6593) g PbSO<sub>4</sub> = 77.90 (77.90) % PbO.

1.0263 (0.8730) g Substanz. NH<sub>3</sub> neutralisierte 33.29 (28.48) ccm HNO<sub>3</sub> (2) = 5.02 (5.05) % N.

0.4356 (0.3097; 0.2570) g Substanz. Verbraucht 87.55 (124.7; 149.02) ccm (2) = 7.00 (6.91; 6.97) % N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

6.91 (6.97) % N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2.55 (2.57) % N, mithin Nitrat-N = 2.47 (2.48) % = 9.50 (9.54) % N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

0.9138 (1.3900; 0.5152; 0.7421) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 42.01 (60.89; 23.51; 33.7) ccm HNO<sub>3</sub> (2) = 0.29197 (0.423185; 0.163395; 0.234215) g HNO<sub>3</sub>. Zur Oxydation von 6.91 % N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind nötig 0.10464 (0.15917; 0.058996; 0.084979) g HNO<sub>3</sub>, so dafs zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.18733 (0.264015; 0.104399; 0.149236) g HNO<sub>3</sub>, die entsprechen 2.93 (2.71; 2.89; 2.87) % H<sub>2</sub>O.

Die Formel des Salzes ist also dieselbe wie die unter 6) nämlich:



	Gefunden:				Mittel:	Berechnet:
PbO . . . . .	77.90	77.90	—	—	77.90	77.68 %
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	9.50	9.54	—	—	9.52	9.42 „
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	6.97	6.91	7.00	—	6.96	6.63 „
H <sub>2</sub> O (Hydroxyl-) . . . . .	2.87	2.89	2.71	2.93	2.85	3.14 „
H <sub>2</sub> O (Krystall-) . . . . .	—	—	—	—	—	3.13 „
						100.00 %
N . . . . .	5.02	5.05	—	—	5.04	4.89 „

8) 50 g Bleinitrat, 39.1 g Blei ( $4\text{PbN}_2\text{O}_6:5\text{Pb}$ ), 2 l Wasser,  $4\frac{1}{2}$  Stunden. Die grösste Menge des Bleis war schon nach etwa 2 Stunden gelöst. Die Lösung wurde im Kolben auf  $1\frac{3}{4}$  l eingedampft und gab dann a) beim langsamen Abkühlen in Watte

stark glänzende, citronengelbe Tafeln, b) beim Erkalten und 2tägigen Stehen bei gewöhnlicher Temperatur stark glänzende, schwefelgelbe Tafeln. Unter dem Mikroskop betrachtet stellten sich beide Anschüfse als ein Gemenge von zweierlei Krystallen heraus. Die einen gehörten offenbar dem Salze  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  an; die anderen waren wie jene rhombisch, aber dicker und viel weniger durchsichtig.

Wurden die schwach gelblich gefärbten Mutterlaugen auf etwa die Hälfte eingedampft, so erhielt ich eine geringe Menge orange-gelber, glänzender Kryställchen, von denen die aus der Lauge a), die im folgenden mit aa) bezeichnet sind, schuppig aggregiert, die aus der Lauge b), unter bb) aufgeführten, einzeln ausgebildet waren.

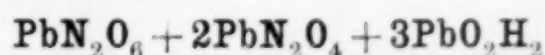
aa.

0.3937 g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 13.71 ccm  $\text{HNO}_3$  (2) = 5.39 % N.

0.2866 g Substanz. Verbraucht 99.55 ccm (1) = 9.43 %  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

9.43 %  $\text{N}_2\text{O}_3$  = 3.48 % N, mithin Nitrat-N = 1.91 % = 7.35 %  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Soweit aus diesen beiden Bestimmungen überhaupt ein Schluss auf die Zusammensetzung des Salzes gestattet ist, muß ihm die Formel zugeschrieben werden:



Gefunden:    Berechnet:

$\text{N}_2\text{O}_5$	7.35	6.54 %
$\text{N}_2\text{O}_3$	9.43	9.21 „
N	5.39	5.10 „

bb.

0.3487 g Substanz lieferten 0.4709 g  $\text{PbSO}_4$  = 78.26 %  $\text{PbO}$ .

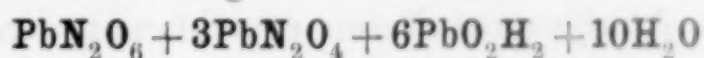
1.0470 g Substanz,  $\text{NH}_3$  neutralisierte 27.52 ccm  $\text{HNO}_3$  (2) = 4.07 % N.

0.3267 g Substanz. Verbraucht 98.4 ccm (1) = 8.37 %  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

8.37 %  $\text{N}_2\text{O}_3$  = 3.09 % N, mithin Nitrat-N = 0.98 % = 3.77 %  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

0.3942 g Substanz. Im ganzen verbraucht 19.22 ccm  $\text{HNO}_3$  (2) = 0.133579 g  $\text{HNO}_3$ . Zur Oxydation von 8.37 %  $\text{N}_2\text{O}_3$  sind nötig 0.054678 g  $\text{HNO}_3$ , so daß zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.078901 g  $\text{HNO}_3$ , die entsprechen 2.86 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Aus diesen Zahlen folgt die Formel:



Gefunden:    Berechnet:

$\text{PbO}$	. . . . . 78.26	78.12 %
$\text{N}_2\text{O}_5$	. . . . . 3.77	3.79 „
$\text{N}_2\text{O}_3$	. . . . . 8.37	8.00 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Hydroxyl-)	2.86	3.78 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Krystall-)	—	6.31 „
		100.00 %
N	. . . . . 4.07	3.94 „

Gegen diese Formel spricht vor allem die sonst niemals erhaltene grofse Differenz von 0.9 % zwischen dem berechneten und dem gefundenen Hydroxylwassergehalt. Doch geben andere Formeln (z. B.  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 3\text{PbN}_2\text{O}_4 + 5\text{PbO}_2\text{H}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ ) neben einem nur wenig mehr angenäherten Wert des letzteren (3.52 %) eine so bedeutende Abweichung von dem gefundenen Salpetrigsäuregehalt (8.92 %), dafs ich vorzog, die zuerst gegebene Formel beizubehalten.

9) 50 g Bleinitrat, 46.9 g Blei ( $2\text{PbN}_2\text{O}_6:3\text{Pb}$ ),  $1\frac{1}{2}$  l Wasser, 4 Stunden. Die Flüssigkeit blieb in den ersten  $1\frac{1}{4}$  Stunden rein dunkelgelb, wurde dann schmutzig — nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden war die gröfste Menge des Bleis gelöst — und allmählich heller gelb. Bei einer zweiten Darstellung des Salzes, bei der weniger häufig umgeschüttelt wurde, war die Lösung noch nach  $3\frac{1}{2}$  Stunden gelb und klar und verschwand das ganze Blei erst nach 7 Stunden. Aus beiden Laugen krystallisierten ziemlich kleine, glänzende, orange-farbige Krystalle, die eine etwas röttere Nüance als die unter 8 aa) und 8 bb) beschriebenen zeigten. Bei der zweiten Darstellung erhielt ich neben ihnen 2 kleine grüngelbe Krystalle, die entfernt wurden.

1.1919 (0.8262; 0.9219) g Substanz gaben 1.3871 (0.9622; 1.0760) g  $\text{PbSO}_4$  = 85.63 (85.69; 85.87) %  $\text{PbO}$ .

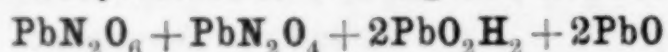
1.2590 (1.1260; 1.3469) g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 29.43 (26.68; 31.54) ccm  $\text{HNO}_3$  (2) = 3.62 (3.67; 3.63) % N.

0.4364 (0.3668; 0.3747) g Substanz. Verbraucht 111.65 (131.85; 131.9) ccm (1) = 5.52 (5.56; 5.44) %  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

5.52 (5.56; 5.44) %  $\text{N}_2\text{O}_3$  = 2.04 (2.05; 2.01) % N, mithin Nitrat-N = 1.58 (1.62; 1.62) % = 6.08 (6.23; 6.23) %  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

0.4294 (0.5497) g Substanz. Im ganzen verbraucht 25.39 (32.42) ccm  $\text{HNO}_3$  (2) = 0.176460 (0.225319) g  $\text{HNO}_3$ . Zur Oxydation von 5.54 %  $\text{N}_2\text{O}_3$  sind nötig 0.039423 (0.050467) g  $\text{HNO}_3$ , so dafs zur Umwandlung des Hydroxyds und Oxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.137037 (0.174852) g  $\text{HNO}_3$ . Davon kommt nach der Formel auf das Hydroxyd die Hälfte = 0.068518 (0.087426) g  $\text{HNO}_3$ , die entsprechen 2.28 (2.27) %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Aus diesen Analysenresultaten ergibt sich die Formel:



	Gefunden:			Mittel:	Berechnet:
PbO . . . . .	85.69	85.63	85.87	85.73	85.86 %
$\text{N}_2\text{O}_5$ . . . . .	6.08	6.23	6.23	6.18	6.94 „
$\text{N}_2\text{O}_3$ . . . . .	5.52	5.56	5.44	5.51	4.89 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Hydroxyl-) . . . . .	2.28	2.27	—	2.28	2.31 „
	99.57	99.69	—	99.70	100.00 %
N . . . . .	3.62	3.67	3.63	3.64	3.61 „



Der etwas zu hoch gefundene  $N_2O_3$ -Gehalt ist jedenfalls dadurch zu erklären, daß dem Salze noch etwas Mutterlauge anhaftete, in der, wie gleich gezeigt werden soll, eine Verbindung mit bedeutend höherem Nitritgehalte vorhanden ist.

Wurde nämlich die gelblich gefärbte Mutterlauge auf etwa die Hälfte eingedampft, so wurde sie dem Augenscheine nach allmählich viel gelber und lieferte stark glänzende, citronengelbe Prismen, die zum Teil breiter (tafelförmig) ausgebildet waren (a). Dieselben Krystalle, mehrfach um einen gemeinsamen Mittelpunkt angeordnet, wurden bei nochmaligem Einengen der Mutterlauge des Salzes a) erhalten (aa).

a.

0.6480 (0.6040) g Substanz lieferten 0.7102 (0.6597) g  $PbSO_4 = 80.64$  (80.36) %  $PbO$ .

0.5366 g Substanz.  $NH_3$  neutralisierte 18.6 ccm  $HNO_3$  (2) = 5.37 % N.

0.2290 g Substanz. Verbraucht 111.75 ccm (1) = 10.51 %  $N_2O_3$ .

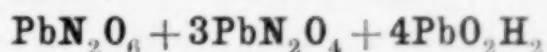
10.51 %  $N_2O_3 = 3.88$  % N, mithin Nitrat-N = 1.49 % = 5.73 %  $N_2O_5$ .

0.3770 g Substanz. Im ganzen verbraucht 20.58 ccm  $HNO_3$  (2) = 0.143031 g  $HNO_3$ . Zur Oxydation von 10.51 %  $N_2O_3$  sind nötig 0.065662 g  $HNO_3$ , so daß zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.077369 g  $HNO_3$ , die entsprechen 2.93 %  $H_2O$ .

aa.

0.6285 g Substanz gaben 0.6883 g  $PbSO_4 = 80.58$  %  $PbO$ .

Diese Zahlen deuten auf die Formel:



	Gefunden:		Mittel:		Berechnet:
	a.	aa.	a.	aa.	
PbO . . . .	80.64	80.36	80.58	80.53	81.37 %
$N_2O_5$ . . . .	5.73	—	—	5.73	4.93 „
$N_2O_3$ . . . .	10.51	—	—	10.51	10.41 „
$H_2O$ (Hydroxyl-) . . . .	2.93	—	—	2.93	3.29 „
	99.81	—	—	99.70	100.00 %
N . . . . .	5.37	—	—	5.37	5.13 „

10) 50 g Bleinitrat, 62.5 g Blei ( $1PbN_2O_6 : 2Pb$ ; das zur Bildung des Salzes erforderliche Verhältnis ist [s. weiter unten]  $4PbN_2O_6 : 6-7Pb$ ), 2 l Wasser,  $6\frac{1}{2}$  Stunden. Die Flüssigkeit wurde bald ziemlich trübe und allmählich hellgelb. Das meiste Blei war schon nach 2 Stunden gelöst. Nach  $6\frac{1}{2}$  Stunden langem Kochen war ein Teil noch ungelöst; von diesem wurde abgegossen und die Flüssigkeit zur Krystallisation hingestellt. Unter dem Mikroskope betrachtet, bestand der Anschuß aus rotbraunen Krystallen, deren Form kaum zu erkennen war (anscheinend war sie tafelförmig) und

aus weissen Blättchen. Dieses Gemenge wurde mit so viel kochendem Wasser behandelt, dafs ein Teil noch ungelöst blieb. Aus der ziemlich farblosen Lösung schossen orangefarbene, nadelförmige Krystalle an, die einheitlich waren.

0.7325 (1.6743; 1.0365) g Substanz gaben 0.8633 (1.9758; 1.2207) g  $\text{PbSO}_4$   
= 86.71 (86.83; 86.65) %  $\text{PbO}$ .

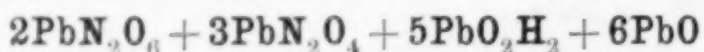
0.8377 (0.7328) g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 19.30 (17.75) ccm  $\text{HNO}_3$  (2)  
= 3.57 (3.56) % N.

0.3588 (0.3491; 0.2872) g Substanz. Verbraucht 123.65 (128.45; 156.07) ccm (2)  
= 6.02 (5.95; 5.96) %  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

5.99 %  $\text{N}_2\text{O}_5$  = 2.21 % N, mithin Nitrat-N = 1.36 (1.35) % = 5.23 (5.19) %  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

0.4885 (0.7485; 1.3612) g Substanz. Im ganzen verbraucht 29.93 (44.96; 83.04) ccm  $\text{HNO}_3$  (2) = 0.208014 (0.312472; 0.577128) g  $\text{HNO}_3$ . Zur Oxydation von 5.99 %  $\text{N}_2\text{O}_5$  sind nötig 0.048491 (0.07430; 0.135120) g  $\text{HNO}_3$ , so dafs zum Überführen des Oxyds und Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.159523 (0.238172; 0.442008) g  $\text{HNO}_3$ . Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd  $\frac{5}{11}$ , also 0.07251 (0.10826; 0.20091) g  $\text{HNO}_3$ , die entsprechen 2.12 (2.07; 2.11) %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Auf Grund dieser Zahlen ist die Zusammensetzung des Salzes durch folgende Formel auszudrücken:



	Gefunden:			Mittel:	Berechnet:
PbO . . . .	86.71	86.83	86.65	86.78	86.97 %
$\text{N}_2\text{O}_5$ . . . .	5.23	5.19	—	5.21	5.27 „
$\text{N}_2\text{O}_3$ . . . .	6.02	5.95	5.96	5.98	5.57 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Hydroxyl-) . . . .	2.12	2.07	2.11	2.10	2.19 „
	100.08	100.04	—	100.02	100.00 %
N . . . . .	3.57	3.56	—	3.57	3.42 „

Vergleicht man die Zusammensetzung dieses Salzes mit der des folgenden, so ist klar, dafs zu seiner Bildung weniger als 7Pb auf 4 $\text{PbN}_2\text{O}_6$  gebraucht wurden.

11) 50 g Bleinitrat, 54.7 g Blei (4 $\text{PbN}_2\text{O}_6$ :7Pb), 1 $\frac{1}{2}$  l Wasser, 8 $\frac{1}{2}$  Stunden. In den ersten 2 Stunden war die Flüssigkeit dunkelgelb, wurde dann heller und schmutzig, trübte sich nach 3 Stunden, wo sich bereits die grösste Menge des Bleis gelöst hatte, und hellte sich hernach immer mehr auf, so dafs sie schliesslich hellgelb war. Das Filtrat wurde beim Abkühlen schnell sehr trübe. Nach zweistündigem Stehen begann die Abscheidung kleiner, schwachglänzender, orangefarbener, tafelförmiger Krystalle, die einen bedeutend röteren Farbenton als die unter 9) beschriebenen hatten und in Wasser sehr schwer löslich waren.

1.5455 (1.2940; 1.0940) g Substanz gaben 1.8252 (1.5300; 1.2947) g  $\text{PbSO}_4$   
 = 86.89 (86.99; 87.07) %  $\text{PbO}$ .

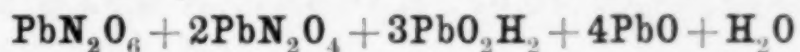
1.2603 (1.0097) g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 28.22 (23.07) ccm  $\text{HNO}_3$  (?)  
 = 3.47 (3.54) % N.

0.3288 (0.3562; 0.3493; 0.3973) g Substanz. Verbraucht 129.75 (122.95;  
 122.1; 105.01) ccm  $(^1)$  = 6.30 (6.14; 6.31; 6.44) %  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

6.30 %  $\text{N}_2\text{O}_3$  = 2.33 % N, mithin Nitrat-N = 1.14 (1.21) % = 4.39 (4.66) %  
 $\text{N}_2\text{O}_5$ .

0.5469 (0.5600) g Substanz. Im ganzen verbraucht 34.03 (34.9) ccm  $\text{HNO}_3$  (?)  
 = 0.236509 (0.242555) g  $\text{HNO}_3$ . Zur Oxydation von 6.22 %  $\text{N}_2\text{O}_3$  sind nötig  
 0.056373 (0.057723) g  $\text{HNO}_3$ , so daß zur Umwandlung von Hydroxyd und Oxyd  
 in Nitrat verbraucht wurden 0.180136 (0.184832) g  $\text{HNO}_3$ . Davon kommen nach  
 der Formel auf das Hydroxyd  $\frac{3}{7}$ , also 0.077201 (0.079214) g  $\text{HNO}_3$ , die ent-  
 sprechen 2.02 (2.02) %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Nach diesen Analysenresultaten läßt sich die Formel aufstellen:



	Gefunden:				Mittel:	Berechnet:
PbO . . . .	86.89	86.99	87.07	—	86.98	87.03 %
$\text{N}_2\text{O}_5$ . . . .	4.66	4.39	—	—	4.53	4.22 „
$\text{N}_2\text{O}_3$ . . . .	6.30	6.31	6.14	6.44	6.30	5.94 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Hydroxyl-) .	2.02	2.02	—	—	2.02	2.11 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Krystall-) .	—	—	—	—	—	0.70 „
						100.00 %
N . . . . .	3.54	3.47	—	—	3.51	3.29 „

Wurde die schwach gelb gefärbte Mutterlauge dieses Salzes auf  
 etwa den dritten Teil eingedampft, so färbte sie sich stärker gelb  
 und liefs beim Abkühlen neben ca. 1 cm lang ausgebildeten, glas-  
 glänzenden, goldgelben, prismatischen Krystallen (a) eine geringe  
 Menge gelbgrüner, blumenkohlartiger Bildungen (b) anschiesfen, die  
 am Aufsitzpunkte einen gelberen Ton zeigten. Salz b) wurde mit  
 der Pinzette von Salz a) getrennt. Dampfte ich die Mutterlauge  
 von diesen Krystallen nochmals, bis auf etwa 100 ccm, ein, so er-  
 hielt ich nur einen gelb gefärbten Anschufs.

a.

0.7373 g Substanz lieferten 0.8190 g  $\text{PbSO}_4$  = 81.73 %  $\text{PbO}$ .

0.7285 (0.6437) g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 23.40 (20.44) ccm  $\text{HNO}_3$  (?)  
 = 4.97 (4.92) % N.

0.1847 (0.1913) g Substanz. Verbraucht 136.8 (133.3) ccm  $(^1)$  = 10.64  
 (10.55) %  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

10.64 (10.55) %  $\text{N}_2\text{O}_3$  = 3.93 (3.89) % N, mithin Nitrat-N = 1.04 (1.03) %  
 = 4.00 (3.96) %  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

0.3722 (0.7670) g Substanz. Im ganzen verbraucht 21.84 (46.13) ccm  $\text{HNO}_3$  (?)  
 = 0.151788 (0.320604) g  $\text{HNO}_3$ . Zur Oxydation von 10.59 %  $\text{N}_2\text{O}_3$  sind nötig  
 0.065320 (0.134605) g  $\text{HNO}_3$ , so daß zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat  
 verbraucht wurden 0.086468 (0.185999) g  $\text{HNO}_3$ , die entsprechen 3.32 (3.46) %  $\text{H}_2\text{O}$ .



aus weissen Blättchen. Dieses Gemenge wurde mit so viel kochendem Wasser behandelt, dafs ein Teil noch ungelöst blieb. Aus der ziemlich farblosen Lösung schossen orangefarbene, nadelförmige Krystalle an, die einheitlich waren.

0.7325 (1.6743; 1.0365) g Substanz gaben 0.8633 (1.9758; 1.2207) g  $\text{PbSO}_4$  = 86.71 (86.83; 86.65) %  $\text{PbO}$ .

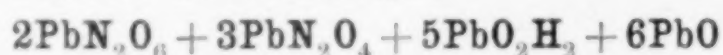
0.8377 (0.7328) g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 19.30 (17.75) ccm  $\text{HNO}_3$  (2) = 3.57 (3.56) % N.

0.3588 (0.3491; 0.2872) g Substanz. Verbraucht 123.65 (128.45; 156.07) ccm (2) = 6.02 (5.95; 5.96) %  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

5.99 %  $\text{N}_2\text{O}_5$  = 2.21 % N, mithin Nitrat-N = 1.36 (1.35) % = 5.23 (5.19) %  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

0.4885 (0.7485; 1.3612) g Substanz. Im ganzen verbraucht 29.93 (44.96; 83.04) ccm  $\text{HNO}_3$  (2) = 0.208014 (0.312472; 0.577128) g  $\text{HNO}_3$ . Zur Oxydation von 5.99 %  $\text{N}_2\text{O}_5$  sind nötig 0.048491 (0.07430; 0.135120) g  $\text{HNO}_3$ , so dafs zum Überführen des Oxyds und Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.159523 (0.238172; 0.442008) g  $\text{HNO}_3$ . Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd  $\frac{5}{11}$ , also 0.07251 (0.10826; 0.20091) g  $\text{HNO}_3$ , die entsprechen 2.12 (2.07; 2.11) %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Auf Grund dieser Zahlen ist die Zusammensetzung des Salzes durch folgende Formel auszudrücken:



	Gefunden:			Mittel:	Berechnet:
PbO . . . .	86.71	86.83	86.65	86.78	86.97 %
$\text{N}_2\text{O}_5$ . . . .	5.23	5.19	—	5.21	5.27 „
$\text{N}_2\text{O}_3$ . . . .	6.02	5.95	5.96	5.98	5.57 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Hydroxyl-) . . . .	2.12	2.07	2.11	2.10	2.19 „
	100.08	100.04	—	100.02	100.00 %
N . . . . .	3.57	3.56	—	3.57	3.42 „

Vergleicht man die Zusammensetzung dieses Salzes mit der des folgenden, so ist klar, dafs zu seiner Bildung weniger als 7Pb auf 4 $\text{PbN}_2\text{O}_6$  gebraucht wurden.

11) 50 g Bleinitrat, 54.7 g Blei (4 $\text{PbN}_2\text{O}_6$  : 7Pb), 1 $\frac{1}{2}$  l Wasser, 8 $\frac{1}{2}$  Stunden. In den ersten 2 Stunden war die Flüssigkeit dunkelgelb, wurde dann heller und schmutzig, trübte sich nach 3 Stunden, wo sich bereits die grösste Menge des Bleis gelöst hatte, und hellte sich hernach immer mehr auf, so dafs sie schliesslich hellgelb war. Das Filtrat wurde beim Abkühlen schnell sehr trübe. Nach zweistündigem Stehen begann die Abscheidung kleiner, schwachglänzender, orangefarbener, tafelförmiger Krystalle, die einen bedeutend röteren Farbenton als die unter 9) beschriebenen hatten und in Wasser sehr schwer löslich waren.

1.5455 (1.2940; 1.0940) g Substanz gaben 1.8252 (1.5300; 1.2947) g  $\text{PbSO}_4$   
= 86.89 (86.99; 87.07) %  $\text{PbO}$ .

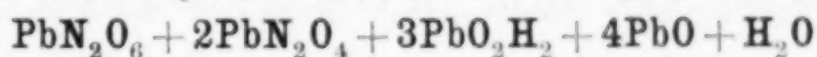
1.2603 (1.0097) g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 28.22 (23.07) ccm  $\text{HNO}_3$  (2)  
= 3.47 (3.54) % N.

0.3288 (0.3562; 0.3493; 0.3973) g Substanz. Verbraucht 129.75 (122.95;  
122.1; 105.01) ccm (1) = 6.30 (6.14; 6.31; 6.44) %  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

6.30 %  $\text{N}_2\text{O}_3$  = 2.33 % N, mithin Nitrat-N = 1.14 (1.21) % = 4.39 (4.66) %  
 $\text{N}_2\text{O}_5$ .

0.5469 (0.5600) g Substanz. Im ganzen verbraucht 34.03 (34.9) ccm  $\text{HNO}_3$  (2)  
= 0.236509 (0.242555) g  $\text{HNO}_3$ . Zur Oxydation von 6.22 %  $\text{N}_2\text{O}_3$  sind nötig  
0.056373 (0.057723) g  $\text{HNO}_3$ , so daß zur Umwandlung von Hydroxyd und Oxyd  
in Nitrat verbraucht wurden 0.180136 (0.184832) g  $\text{HNO}_3$ . Davon kommen nach  
der Formel auf das Hydroxyd  $\frac{3}{7}$ , also 0.077201 (0.079214) g  $\text{HNO}_3$ , die ent-  
sprechen 2.02 (2.02) %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Nach diesen Analysenresultaten läßt sich die Formel aufstellen:



	Gefunden:				Mittel:	Berechnet:
PbO . . . . .	86.89	86.99	87.07	—	86.98	87.03 %
$\text{N}_2\text{O}_5$ . . . . .	4.66	4.39	—	—	4.53	4.22 „
$\text{N}_2\text{O}_3$ . . . . .	6.30	6.31	6.14	6.44	6.30	5.94 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Hydroxyl-) .	2.02	2.02	—	—	2.02	2.11 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Krystall-) .	—	—	—	—	—	0.70 „
						100.00 %
N . . . . .	3.54	3.47	—	—	3.51	3.29 „

Wurde die schwach gelb gefärbte Mutterlauge dieses Salzes auf  
etwa den dritten Teil eingedampft, so färbte sie sich stärker gelb  
und liefs beim Abkühlen neben ca. 1 cm lang ausgebildeten, glas-  
glänzenden, goldgelben, prismatischen Krystallen (a) eine geringe  
Menge gelbgrüner, blumenkohlartiger Bildungen (b) anschliessen, die  
am Aufsitzpunkte einen gelberen Ton zeigten. Salz b) wurde mit  
der Pinzette von Salz a) getrennt. Dampfte ich die Mutterlauge  
von diesen Krystallen nochmals, bis auf etwa 100 ccm, ein, so er-  
hielt ich nur einen gelb gefärbten Anschufs.

a.

0.7373 g Substanz lieferten 0.8190 g  $\text{PbSO}_4$  = 81.73 %  $\text{PbO}$ .

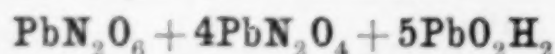
0.7285 (0.6437) g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 23.40 (20.44) ccm  $\text{HNO}_3$  (2)  
= 4.97 (4.92) % N.

0.1847 (0.1913) g Substanz. Verbraucht 136.8 (133.3) ccm (1) = 10.64  
(10.55) %  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

10.64 (10.55) %  $\text{N}_2\text{O}_3$  = 3.93 (3.89) % N, mithin Nitrat-N = 1.04 (1.03) %  
= 4.00 (3.96) %  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

0.3722 (0.7670) g Substanz. Im ganzen verbraucht 21.84 (46.13) ccm  $\text{HNO}_3$  (2)  
= 0.151788 (0.320604) g  $\text{HNO}_3$ . Zur Oxydation von 10.59 %  $\text{N}_2\text{O}_3$  sind nötig  
0.065320 (0.134605) g  $\text{HNO}_3$ , so daß zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat  
verbraucht wurden 0.086468 (0.185999) g  $\text{HNO}_3$ , die entsprechen 3.32 (3.46) %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Diese Zahlen führen zu der Formel:



	Gefunden:		Mittel:	Berechnet:
PbO . . . . .	81.73	—	81.73	81.60 %
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	3.96	4.00	3.98	3.96 „
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	10.55	10.64	10.60	11.14 „
H <sub>2</sub> O (Hydroxyl-) . . . . .	3.46	3.32	3.39	3.30 „
	99.70	—	99.70	100.00 %
N . . . . .	4.92	4.97	4.95	5.14 „

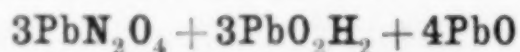
Die Prozentzahlen, die von dieser Formel gefordert werden, sind fast alle den gefundenen nahezu gleich. Nur an N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden 0.5 % weniger gefunden. Berücksichtigt man dies, so empfiehlt sich mehr die Formel: 2PbN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 8PbN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 11PbO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (berechn.: PbO 82.07; N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 3.79; N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.67; H<sub>2</sub>O 3.47; N 4.92 %).

b.

0.4458 g Substanz lieferten 0.5375 g PbSO<sub>4</sub> = 88.71 % PbO.

0.3345 g Substanz. Verbraucht 81.65 (86.9) ccm (1) = 9.84 (9.25) % N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Diese beiden Analysenresultate machen es wahrscheinlich, daß dem grünen Salze die Formel zukommt:



	Gefunden:		Berechnet:
PbO . . . . .	88.71	—	88.76 %
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	9.84	9.25	9.09 „
H <sub>2</sub> O (Hydroxyl-) . . . . .	—	—	2.15 „
			100.00 %
N . . . . .	—	—	3.36 „

Die einfachere Formel PbN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + PbO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + PbO würde verlangen: PbO 87.67; N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9.97 %, ist also jedenfalls zu verwerfen.

12) 50 g Bleinitrat, 86 g Blei, 2 l Wasser. Nach etwa 1 Stunde wird die Flüssigkeit schmutzig gelb, hellt sich nach 2 1/2 Stunden auf und wird nach 32 Stunden dem Anscheine nach wieder etwas gelber. Die Einwirkung wurde am Abend jedes Tages unterbrochen, der Kolben mit einem Korke, der eine mit etwas höchst konzentrierter Kalilauge beschickte Sicherheitsröhre trug, verschlossen und so über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde das ausgeschiedene Salz durch Eintauchen des Kolbens in heißes Wasser wieder in seiner Mutterlauge gelöst und die Manipulation fortgesetzt. Ein kleiner Teil des Salzes vom vorhergehenden Tage blieb immer ungelöst. Auf diese Weise erhitze ich im ganzen 40 Stunden lang, wobei die Zeit abgerechnet ist, die zum Auflösen des über Nacht ausgeschiedenen Produktes verbraucht wurde. Es gelang mir, 70.4 g



von den angewendeten 86 g Blei zu lösen, so daß also das zur Bildung des Endsalzes nötige Verhältnis  $\text{PbN}_2\text{O}_6 : \text{Pb} = 4 : 9$  ist. Aus der schließlich erhaltenen Flüssigkeit schossen gelbbraunliche, seidenglänzende, konzentrisch angeordnete feine Nadeln an. Die Mutterlauge war farblos.

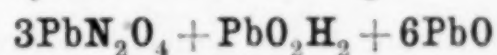
0.5228 g Substanz lieferten 0.6393 g  $\text{PbSO}_4 = 89.97\%$   $\text{PbO}$ .

0.8337 (0.9008) g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 18.31 (19.8) ccm  $\text{HNO}_3$  (2) = 3.40 (3.40) % N = 9.21 (9.22) %  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

0.2566 (0.2204) g Substanz. Verbraucht 115.9 (134.97) ccm (1) = 9.04 (9.04) %  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

0.7458 (0.4937) g Substanz. Im ganzen verbraucht 48.52 (31.00) ccm  $\text{HNO}_3$  (2) = 0.337214 (0.21545) g  $\text{HNO}_3$ . Zur Oxydation von 9.04 %  $\text{N}_2\text{O}_3$  sind nötig 0.11173 (0.07396) g  $\text{HNO}_3$ , so daß zur Umwandlung des Hydroxyds und Oxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.225484 (0.14149) g  $\text{HNO}_3$ . Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd  $\frac{1}{7}$ , d. h. 0.032212 (0.02021) g  $\text{HNO}_3$ , die entsprechen 0.62 (0.58) %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Nach diesen Analysenresultaten ergibt sich die Formel:



	Gefunden:				Mittel:	Berechnet:
PbO . . . . .	89.97	—	—	—	89.97	90.05 %
$\text{N}_2\text{O}_3$ . . . . .	9.04	9.04	9.21 <sup>1</sup>	9.21 <sup>1</sup>	9.13	9.22 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Hydroxyl-) . . . . .	0.58	0.62	—	—	0.60	0.73 „
	99.59	—	—	—	99.70	100.00 %
N . . . . .	3.40	3.40	—	—	3.40	3.40 „

### Einwirkung von metallischem Blei auf ein Gemisch der Lösungen von Bleinitrat und Kaliumnitrat.

13) In der Hoffnung, ein Bleikaliumdoppelsalz zu erhalten, erhitze ich eine Lösung von 25 g Bleinitrat und 15.3 g Kaliumnitrat in  $1\frac{1}{2}$  l Wasser mit 31.3 g metallischem Blei. Die Flüssigkeit färbte sich schon in der ersten Stunde stark gelb, wurde aber bereits nach etwa  $2\frac{1}{2}$  Stunden dem Augenscheine nach heller. Nach  $\frac{3}{4}$  stündigem Erhitzen wurde mit Ferrosulfatlösung auf Stickoxyd-Entwicklung geprüft; es trat aber keine Braunfärbung der Ferrosalzlösung beim Einleiten der im Kolben entwickelten Gase und Dämpfe ein. Nach etwa 3 Stunden hatte sich das meiste Blei gelöst, vollständig war es indessen noch nicht nach 7 Stunden, wo abfiltriert wurde, verschwunden. Ungelöst blieben 4 g, so daß bei der Bildung des nachstehenden Salzes die Komponenten in dem Verhältnisse  $\text{PbN}_2\text{O}_6 : \text{KNO}_3 : \text{Pb} = 1 : 2 : 1\frac{3}{4}$  beteiligt waren. Aus dem sehr hell-

<sup>1</sup> Durch Reduktion gefunden.

gelben Filtrate schossen dunkelgelbe, wenig glänzende Tafeln an. Ganz ähnliche Krystalle, die, wie die unter a. mitgeteilten Analysenergebnisse zeigen, auch in ihrer Zusammensetzung mit den eben erwähnten übereinstimmen, wurden bei Verwendung von Natriumnitrat an Stelle von Kaliumnitrat erhalten. Bei Ersatz des Kalium- durch das Bariumsalz entstehen gleichfalls Krystalle, die sich dem äußeren Ansehen nach nicht von den vorhergehenden unterscheiden. Untersucht wurden sie nicht. Die beiden ersten Salze enthielten kein Alkali.

1.0000 (1.7903) g Substanz gaben 1.1494 (2.0595) g  $\text{PbSO}_4 = 84.57$  (84.64) %  $\text{PbO}$ .

1.2082 (1.1731) g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 30.92 (29.67) ccm  $\text{HNO}_3$  <sup>(1)</sup> = 3.40 (3.36) % N.

0.6022 (0.6260) g Substanz. Verbraucht 140.2 (133.9) ccm <sup>(3)</sup> = 3.12 (3.15) %  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

3.15 (3.12) %  $\text{N}_2\text{O}_5 = 1.16$  (1.15) % N, mithin Nitrat-N = 2.24 (2.21) % = 8.62 (8.50) %  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

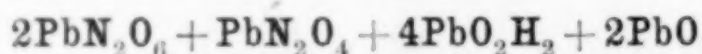
0.4096 (0.3083) g Substanz. Im ganzen verbraucht 26.48 (19.85) ccm  $\text{HNO}_3$  <sup>(1)</sup> = 0.157953 (0.118366) g  $\text{HNO}_3$ . Zur Oxydation von 3.12 %  $\text{N}_2\text{O}_5$  sind nötig 0.021178 (0.01594) g  $\text{HNO}_3$ , so daß zur Umwandlung des Hydroxyds und Oxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.136775 (0.102426) g  $\text{HNO}_3$ . Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd  $\frac{2}{3}$ , d. h. 0.091183 (0.068284) g  $\text{HNO}_3$ , die entsprechen 3.18 (3.16) %  $\text{H}_2\text{O}$ .

a.

0.8512 (1.2216) g Substanz lieferten 0.9799 (1.4120) g  $\text{PbSO}_4 = 84.70$  (85.04) %  $\text{PbO}$ .

0.6290 g Substanz. Verbraucht 125.85 ccm <sup>(3)</sup> = 3.33 %  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

Diese Zahlen führen zu der Formel:



	Gefunden: Mittel:			a	Berechnet:
PbO . . . . .	84.57	84.64	84.61	84.70	85.04 84.63 %
$\text{N}_2\text{O}_5$ . . . . .	8.62	8.50	8.56	—	— 9.12 „
$\text{N}_2\text{O}_3$ . . . . .	3.12	3.15	3.14	3.33	— 3.21 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Hydroxyl-) . . . . .	3.18	3.16	3.17	—	— 3.04 „
	99.98	99.94	99.97	—	— 100.00 %
N . . . . .	3.40	3.36	3.38	—	— 3.55 „

#### Einwirkung von Bleioxyd auf einige der beschriebenen Salze.

Bei den Darstellungsmethoden dieser Klasse wurde nicht eine Lösung benutzt, die aus den Salzen herzustellen gewesen wäre, sondern die Flüssigkeit, die durch Erhitzen von Bleinitratlösung mit metallischem Blei in bestimmten Verhältnissen entsteht.

14) Die Lösung von 25 g Bleinitrat in  $\frac{1}{2}$  l Wasser wurde bis zur vollständigen Auflösung von 19.5 g Blei (vergl. 8) 4 Stunden

lang gekocht und dann nach Zusatz von 16.84 g Bleioxyd weitere 6 Stunden im Sieden erhalten. In dieser Zeit verschwanden etwa 5 g Bleioxyd. Doch will ich hier keine genauen Verhältnisse geben, da das rückständige Bleioxyd allem Anscheine nach nicht rein war (vielleicht etwas schwer lösliches Salz beigemischt enthielt), und deshalb seine Wägung falsch sein kann. Aus dem Filtrate schossen gelb-orangefarbene Krystalle an. Die Mutterlauge war schwach gelb gefärbt.

0.9122 (0.8062) g Substanz lieferten 1.0599 (0.9364) g  $\text{PbSO}_4 = 85.49$  (85.46)%  $\text{PbO}$ .

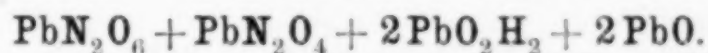
0.8218 (0.9428) g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 21.85 (24.46) ccm  $\text{HNO}_3$  (1) = 3.53 (3.45)% N.

0.3699 (0.3745) g Substanz. Verbraucht 137 (134.9) ccm (4) = 5.09 (5.10)%  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

5.10%  $\text{N}_2\text{O}_5 = 1.88\%$  N, mithin Nitrat-N = 1.65 (1.57)% = 6.35 (6.04)%  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

0.3109 g Substanz. Im Ganzen verbraucht 21.62 ccm  $\text{HNO}_3$  (1) = 0.12892 g. Zur Oxydation von 5.10%  $\text{N}_2\text{O}_5$  sind nöthig 0.026276 g  $\text{HNO}_3$ , so daß zur Umwandlung des Hydroxydes und Oxydes in Nitrat verbraucht wurden 0.102644 g  $\text{HNO}_3$ . Davon kommt nach der Formel die Hälfte auf das Hydroxyd, d. h. 0.051322 g  $\text{HNO}_3$ , die entsprechen 2.36%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Diese Analysenergebnisse stimmen ziemlich genau mit den unter 9) gefundenen überein. Dem Salze kommt also die Formel zu:



	Gefunden:		Mittel:	Berechnet:
PbO . . . .	85.49	85.46	85.48	85.86 %
$\text{N}_2\text{O}_5$ . . . .	6.35	6.04	6.20	6.94 „
$\text{N}_2\text{O}_3$ . . . .	5.09	5.10	5.10	4.89 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Hydroxyl-) . . . .	2.36	—	2.36	2.31 „
	100.21	—	100.00	100.00 %
N . . . . .	3.53	3.45	3.49	3.61 „

15) Eine Lösung von 25 g Bleinitrat in  $\frac{1}{2}$  l Wasser wurde mit 23.4 metallischem Blei bis zu dessen vollständigem Verschwinden  $7\frac{1}{2}$  Stunden im Sieden erhalten (vergl. 9), dann noch mit  $\frac{1}{4}$  l ausgekochtem Wasser und mit 16.84 g Bleioxyd versetzt und unter zeitweiligem Umschütteln noch 4 Stunden gekocht. Es scheint sich dabei ein schwer- oder unlösliches Salz zu bilden, denn der gelbrötliche Rückstand wog etwa 20 g. Aus dem gelben Filtrate schossen rötlichgelbe Krystalle an. Die Ausbeute war gering. Die Mutterlauge hatte eine gelbe Farbe.

1.0378 (0.9405) g Substanz gaben 1.2246 (1.1106) g  $\text{PbSO}_4 = 86.82$  (86.88)%  $\text{PbO}$ .

1.4184 (1.1907) g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 34.38 (29.56) ccm  $\text{HNO}_3$  (1) = 3.22 (3.30)% N.

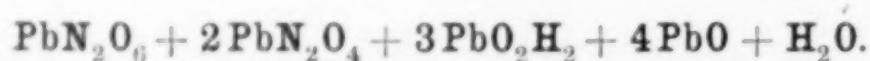


0.3286 (0.3290) g Substanz. Verbraucht 136 (134.85) ccm <sup>(2)</sup> = 5.90 (5.95)%  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

5.90 (5.95)%  $\text{N}_2\text{O}_5 = 2.18$  (2.20)% N, mithin Nitrat-N = 1.04 (1.10)% = 4.00 (4.23)%  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

0.3273 g Substanz. Im Ganzen verbraucht 24.04 ccm  $\text{HNO}_3$  <sup>(1)</sup> = 0.14335 g  $\text{HNO}_3$ . Zur Oxydation von 5.93%  $\text{N}_2\text{O}_5$  sind nötig 0.032164 g  $\text{HNO}_3$ , so daß zur Umwandlung des Hydroxyds und Oxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.111186 g  $\text{HNO}_3$ . Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd  $\frac{3}{7}$ , d. h. 0.047651 g  $\text{HNO}_3$ , die entsprechen 2.08%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Diese Prozentzahlen stimmen gut mit denen überein, die unter 10) aufgeführt sind. Die Formel für das Salz ist also:



	Gefunden:		Mittel:	Berechnet:
PbO . . . .	86.82	86.88	86.85	87.03 %
$\text{N}_2\text{O}_5$ . . . .	4.23	4.00	4.12	4.22 „
$\text{N}_2\text{O}_3$ . . . .	5.90	5.95	5.93	5.94 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Hydroxyl-) . . . .	2.08	—	2.08	2.11 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Krystall-) . . . .	—	—	—	0.70 „
				100.00 %
N . . . . .	3.22	3.30	3.26	3.29 „

#### Einwirkung von Kaliumnitrit- auf Bleinitratlösung.

Die Einwirkung erfolgte in der Siedehitze.

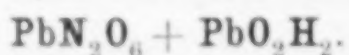
16) 50 g Bleinitrat in  $\frac{1}{2}$  l Wasser, 100 ccm Kaliumnitritlösung ( $1\text{PbN}_2\text{O}_6 : 1\text{KNO}_2$ ). Beim Zusatze der Kaliumnitrit- zu der Bleinitratlösung entstand unter gleichzeitiger Gelbfärbung der Flüssigkeit ein weißer Niederschlag, der aber schon nach kurzem Kochen verschwand. Es fand, wie bei allen unter dieser Abteilung angeführten Darstellungsmethoden, reichliche Stickoxydentwicklung statt, wodurch die gelbliche Flüssigkeit einen Stich ins Grünliche annahm oder Rotweinfarbe erhielt. Wurde die Flüssigkeit auf etwa 100 ccm eingedampft, so schieden sich aus ihr beim Abkühlen fast vollständig weiße Krystalle ab, die kein Kalium und keine salpetrige Säure enthielten.

0.8219 g Substanz lieferten 0.8726 g  $\text{PbSO}_4 = 78.11\%$  PbO.

0.3200 (0.5952) g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 11.72 (21.67) ccm  $\text{HNO}_3$  <sup>(1)</sup> = 4.87 (4.84)% N = 18.72 (18.61)%  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

0.3392 g Substanz. Verbraucht 13.83 ccm  $\text{HNO}_3$  <sup>(1)</sup>, die entsprechen 3.47%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Das Salz ist demnach, wie schon das Aussehen vermuten liefs:



	Gefunden:		Berechnet:
PbO . . . . .	78.11	—	77.95 %
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	18.61	18.72	18.90 „
H <sub>2</sub> O (Hydroxyl-) . . . . .	3.47	—	3.15 „
	100.19	—	100.00 %
N . . . . .	4.87	4.84	4.91 „

17) 56.25 g Bleinitrat in  $\frac{1}{2}$  l Wasser, 150 ccm Kaliumnitritlösung ( $3\text{PbN}_2\text{O}_6 : 4\text{KNO}_2$ ). Der auch hier zuerst eintretende Niederschlag verschwand nach einigem Kochen bis auf eine geringe Trübung. Die Lösung wurde auf  $\frac{1}{2}$  l eingedampft. Es schied sich eine kleine Menge perlmutterglänzender Täfelchen von hellgelber Farbe ab, die einen Stich ins Grünliche hatte. Die Verbindung war schwerer löslich als das vorige Salz und gab keine Kaliumreaktion.

0.7030 g Substanz lieferten 0.7408 g PbSO<sub>4</sub> = 77.53 % PbO.

0.3100 g Substanz. Verbraucht 128.15 ccm (3) = 6.64 % N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Dem Salze kommt demnach die Formel zu:



	Gefunden:	Berechnet:
PbO . . . . .	77.53	77.68 %
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	6.64	6.63 „

18) 50 g Bleinitrat in  $\frac{1}{2}$  l Wasser, 150 ccm Kaliumnitritlösung ( $2\text{PbN}_2\text{O}_6 : 3\text{KNO}_2$ ). Von dem Niederschlage gilt dasselbe wie vorher. Wurde die Lösung auf  $\frac{1}{2}$  l eingedampft, so begann sie sofort zu krystallisieren und lieferte hellgelbe, perlmutterglänzende, sammetartig anzufühlende Blättchen. Dieselben physikalischen Eigenschaften besaßen auch die beiden folgenden Salze, die, wie diese Verbindung und die beiden vorhergehenden Produkte, kein Kalium enthielten.

0.2882 (0.2482) g Substanz gaben 0.3044 (0.2620) g PbSO<sub>4</sub> = 77.71 (77.67) % PbO.

0.3640 (0.8358) g Substanz. NH<sub>3</sub> neutralisierte 13.40 (30.86) ccm HNO<sub>3</sub> (1) = 4.89 (4.90) % N.

0.2905 (0.2944) g Substanz. Verbraucht 137.15 (138.3) ccm (3) = 6.62 (6.48) % N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

6.55 % N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 2.42 % N, mithin Nitrat-N = 2.47 (2.48) % = 9.50 (9.54) % N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

0.1448 (0.1323) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 8.23 (7.21) ccm HNO<sub>3</sub> (1) = 0.049076 (0.042994) g HNO<sub>3</sub>. Zur Oxydation von 6.55 % N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sind nötig 0.015717 (0.014361) g HNO<sub>3</sub>, so daß zur Umwandlung des Hydroxydes in Nitrat verbraucht wurden 0.033359 (0.028633) g HNO<sub>3</sub>, die entsprechen 3.29 (3.09) % H<sub>2</sub>O.

Die Übereinstimmung der hier gefundenen Prozentzahlen mit denen unter 17) ist unverkennbar, so daß auch das Salz 18) die Formel besitzt:



	Gefunden:		Mittel:	Berechnet:
PbO . . . .	77.71	77.67	77.69	77.68 %
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . .	9.50	9.54	9.52	9.42 „
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	6.62	6.48	6.55	6.63 „
H <sub>2</sub> O (Hydroxyl-) .	3.29	3.09	3.19	3.14 „
H <sub>2</sub> O (Krystall-) .	—	—	—	3.13 „
				100.00 %
N . . . . .	4.89	4.90	4.90	4.89 „

19) 37.5 g Bleinitrat in  $\frac{1}{2}$  l Wasser, 150 ccm Kaliumnitritlösung ( $1\text{PbN}_2\text{O}_6 : 2\text{KNO}_2$ ). Der Niederschlag verschwand langsamer als unter 16)—18), aber immerhin doch noch so schnell, daß nach 40 Minuten langem Kochen nur noch eine schwache Trübung zurückgeblieben war. Die Flüssigkeit wurde auf  $\frac{1}{2}$  l eingedampft.

0.4646 g Substanz gaben 0.4907 g  $\text{PbSO}_4 = 77.71\%$  PbO.

0.5924 (0.8000) g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 22.0 (29.43) ccm  $\text{HNO}_3$  (1) = 4.93 (4.89) % N.

0.2530 (0.2922) g Substanz. Verbraucht 152.85 (131.15) ccm (3) = 6.82 (6.88) %  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

6.88 (6.82) %  $\text{N}_2\text{O}_3 = 2.54$  (2.52) % N, mithin Nitrat-N = 2.39 (2.37) % = 9.20 (9.12) %  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

0.2774 g Substanz. Im Ganzen verbraucht 15.40 ccm  $\text{HNO}_3$  (1) = 0.09183 g  $\text{HNO}_3$ . Zur Oxydation von 6.85 %  $\text{N}_2\text{O}_3$  sind nötig 0.03149 g  $\text{HNO}_3$ , so daß zur Umwandlung des Hydroxydes in Nitrat verbraucht wurden 0.06034 g  $\text{HNO}_3$ , entsprechend 3.11 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Dem Salze kommt also wie den beiden vorigen die Formel zu:



	Gefunden:		Mittel:	Berechnet:
PbO . . . .	77.71	—	77.71	77.68 %
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . .	9.20	9.12	9.16	9.42 „
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	6.82	6.88	6.85	6.63 „
H <sub>2</sub> O (Hydroxyl-) .	3.11	—	3.11	3.14 „
H <sub>2</sub> O (Krystall-) .	—	—	—	3.13 „
				100.00 %
N . . . . .	4.93	4.89	4.91	4.89 „

20) 25 g Bleinitrat in  $\frac{1}{2}$  l Wasser, 150 ccm Kaliumnitritlösung ( $1\text{PbN}_2\text{O}_6 : 3\text{KNO}_2$ ). Der Niederschlag verminderte sich ziemlich stark bei  $\frac{3}{4}$  stündigem Kochen und bei dem Eindampfen auf  $\frac{1}{2}$  l, verschwand aber nicht völlig.



0.4397 g Substanz gaben 0.4711 g  $\text{PbSO}_4 = 78.83\%$   $\text{PbO}$ .

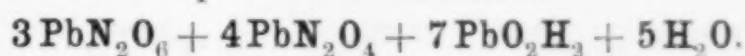
0.5970 (0.4824) g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 22.40 (18.13) ccm  $\text{HNO}_3^{(1)} = 4.98$  (4.99) $\%$  N.

0.2589 (0.2748) g Substanz. Verbraucht 131.7 (125.95) ccm $^{(2)} = 7.74$  (7.62) $\%$   $\text{N}_2\text{O}_3$ .

$7.74\%$   $\text{N}_2\text{O}_3 = 2.86\%$  N, mithin Nitrat-N = 2.12 (2.13) $\%$  = 8.16 (8.20) $\%$   $\text{N}_2\text{O}_5$ .

0.1917 g Substanz. Im Ganzen verbraucht 11.32 ccm  $\text{HNO}_3^{(1)} = 0.067501$  g  $\text{HNO}_3$ . Zur Oxydation von  $7.74\%$   $\text{N}_2\text{O}_3$  sind nötig 0.024589 g  $\text{HNO}_3$ , so daß zur Umwandlung des Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.042912 g  $\text{HNO}_3$ , die entsprechen  $3.20\%$   $\text{H}_2\text{O}$ .

Diesen Werten entspricht die Formel:



	Gefunden:		Mittel:	Berechnet:
PbO . . . .	78.83	—	78.83	78.70 $\%$
$\text{N}_2\text{O}_5$ . . . .	8.16	8.20	8.18	8.18 „
$\text{N}_2\text{O}_3$ . . . .	7.74	7.62	7.68	7.67 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Hydroxyl-) .	3.20	—	3.20	3.18 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Krystall-) .	—	—	—	2.27 „
				100.00 $\%$
N . . . . .	4.98	4.99	4.99	4.96 „

#### Einwirkung von Kaliumnitrit auf einige der vorstehenden Salze.

Auch bei Zusatz von Kaliumnitritlösung zu der Flüssigkeit, die durch Kochen von Bleinitratlösung mit metallischem Blei entstand, bildete sich ein Niederschlag, der teils weiß, teils gelb gefärbt war, und der sich beim Kochen mit der Flüssigkeit nicht löste. In einigen Fällen wurde er analysiert.

21) 25 g Bleinitrat, 15.6 g Blei,  $\frac{1}{2}$  l Wasser, 6 Stunden; 50 ccm Kaliumnitritlösung ( $\text{PbN}_2\text{O}_6 : \text{KNO}_2 : \text{Pb} = 1 : 1 : 1$ ). Beim Zusatze der Kaliumnitritlösung bildete sich ein Niederschlag, der bei  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen nicht verschwand, aber so gering war, daß er nicht untersucht werden konnte. Aus dem gelben Filtrate begannen gleich im Anfange des Erkaltes pomeranzengelbe, stark glänzende Blättchen anzuschiefen, deren Menge nach 12 Stunden eine große geworden war. Die Mutterlauge zeigte noch eine schwach gelbe Färbung.

0.4026 (0.6705; 0.2898) g Substanz gaben 0.4385 (0.7328; 0.3157) g  $\text{PbSO}_4 = 80.14$  (80.41; 80.15) $\%$   $\text{PbO}$ .

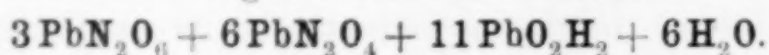
0.7580 (1.2692) g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 25.80 (43.47) ccm  $\text{HNO}_3^{(1)} = 4.52$  (4.55) $\%$  N.

0.2863 (0.2422) g Substanz. Verbraucht 113.3 (132.7) ccm $^{(2)} = 8.13$  (8.21) $\%$   $\text{N}_2\text{O}_3$ .

$8.13$  (8.21) $\%$   $\text{N}_2\text{O}_3 = 3.00$  (3.03) $\%$  N, mithin Nitrat-N = 1.52 (1.52) $\%$  = 5.85 (5.85) $\%$   $\text{N}_2\text{O}_5$ .

0.2857 (0.3408) g Substanz. Im Ganzen verbraucht 17.56 (20.61) ccm  $\text{HNO}_3$  <sup>(1)</sup> = 0.10471 (0.122897) g  $\text{HNO}_3$ . Zur Oxydation von 8.17%  $\text{N}_2\text{O}_3$  sind nötig 0.038682 (0.046142) g  $\text{HNO}_3$ , so daß zur Umwandlung des Hydroxydes in Nitrat verbraucht wurden 0.066028 (0.076755) g  $\text{HNO}_3$ , die entsprechen 3.30 (3.22)%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel:



	Gefunden:			Mittel:	Berechnet:
PbO . . . .	80.14	80.41	80.15	80.23	80.40 %
$\text{N}_2\text{O}_5$ . . . .	5.85	5.85	—	5.85	5.85 „
$\text{N}_2\text{O}_3$ . . . .	8.21	8.13	—	8.17	8.23 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Hydroxyl-) .	3.30	3.22	—	3.26	3.57 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Krystall-) .	—	—	—	—	1.95 „
					100.00 %
N . . . . .	4.52	4.55	—	4.54	4.56 „

Die einfachere Formel  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 2\text{PbN}_2\text{O}_4 + 4\text{PbO}_2\text{H}_2$  verlangt u. a. für PbO 82.44 %, für  $\text{N}_2\text{O}_3$  8.04 %, ist demnach zu verwerfen.

22) In diesem und dem folgenden Abschnitte mögen zwei Salze Erwähnung finden, die ich aus der Verbindung  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  durch Behandeln mit nur annähernd bestimmten Mengen Kaliumnitrit erhielt.

25 g Bleinitrat, 15.6 g Blei,  $\frac{1}{2}$  l Wasser, 5 Stunden. Zu der Lösung wurde  $\frac{1}{2}$  l ausgekochte siedende Lösung von so viel Kaliumnitrit gesetzt, daß ungefähr  $\text{PbN}_2\text{O}_6 : \text{KNO}_2 : \text{Pb} = 1 : 2 : 1$  war. Der entstandene Niederschlag erschien weißlichgelb, war aber in Wirklichkeit wohl von Anfang an rein weiß und erhielt seine Färbung nur durch die Suspension in der gelben Flüssigkeit. Ich versuchte ihn zu lösen, indem ich das Flüssigkeitsgemisch samt dem unlöslichen Teile in  $\frac{1}{2}$  l ausgekochtes siedendes Wasser goß und damit aufkochte. Da auch hierdurch keine klare Lösung erzielt werden konnte, ließ ich den Niederschlag sich absetzen und filtrierte dann. Der Rückstand war nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser weiß. Aus dem Filtrate schossen gelbe Prismen an, die sich meist der Länge und Breite nach über einander schichteten und so centimeterlang ausgebildete Krystallanhäufungen ergaben. Die Mutterlauge hatte nur noch einen schwach gelben Schimmer.

0.8118 (1.1972) g Substanz lieferten 0.8830 (1.3030) g  $\text{PbSO}_4 = 80.03$  (80.08)% PbO.

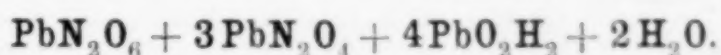
0.7675 g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 29.01 ccm  $\text{HNO}_3$  <sup>(1)</sup> = 5.02 % N.

0.1931 (0.2158; 0.1940) g Substanz. Verbraucht 135.4 (120.75; 134.6) ccm <sup>(3)</sup> = 10.09 (10.12; 10.10)%  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

10.10%  $\text{N}_2\text{O}_3 = 3.73\%$  N, mithin Nitrat N =  $1.31\% = 5.04\%$   $\text{N}_2\text{O}_3$ .

0.2990 (0.4192) g Substanz. Im ganzen verbraucht 19.14 (27.17) ccm  $\text{HNO}_3^{(1)} = 0.114132$  (0.162015) g  $\text{HNO}_3$ . Zur Oxydation von 10.10%  $\text{N}_2\text{O}_3$  sind nötig 0.050045 (0.070164) g  $\text{HNO}_3$ , so dafs zur Umwandlung des Hydroxydes in Nitrat verbraucht wurden 0.064087 (0.091851) g  $\text{HNO}_3$ , die entsprechen 3.06 (3.13)%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Nach diesen Prozentzahlen läfst sich für das Salz die Formel aufstellen:



	Gefunden:			Mittel:	Berechnet:
PbO . . . . .	80.03	80.08	—	80.06	80.05 %
$\text{N}_2\text{O}_5$ . . . . .	5.04	—	—	5.04	4.85 „
$\text{N}_2\text{O}_3$ . . . . .	10.09	10.12	10.10	10.10	10.25 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Hydroxyl-) .	3.06	3.13	—	3.10	3.23 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Krystall-) .	—	—	—	—	1.62 „
					100.00 %
N . . . . .	5.02	—	—	5.02	5.04 „

23) 25 g Bleinitrat, 15.6 g Blei,  $\frac{1}{2}$  l Wasser, so viel Kaliumnitrit in  $\frac{1}{2}$  l Wasser, dafs ungefähr das Verhältnis  $\text{PbN}_2\text{O}_6 : \text{KNO}_2 : \text{Pb} = 1 : 3 : 1$  herrschte. Mit dem entstehenden weissen Niederschlage wurde die Flüssigkeit noch  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht und dann abfiltriert. Ich erhielt glänzende, gelbe, prismatische Krystalle, die zum Teil breiter ausgebildet waren. Auf der Oberfläche des Filtrates hatten sich einzelne gelb-grünliche, undeutliche Krystalle abgeschieden, die unter dem Mikroskope auch aus Prismen zu bestehen schienen. Sie wurden soviel als möglich abgeschöpft, konnten aber ihrer geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden. Die Mutterlauge war schwach gelbgrünlich, gab aber bei weiterer Konzentration keine Krystalle von dieser, sondern von rein gelber Farbe.

0.7764 (0.4246; 0.6677) g Substanz lieferten 0.8492 (0.4640; 0.7294) g  $\text{PbSO}_4 = 80.47$  (80.40; 80.37)%  $\text{PbO}$ .

0.6144 (0.7567) g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 22.27 (27.33) ccm  $\text{HNO}_3^{(1)} = 4.84$  (4.83)% N.

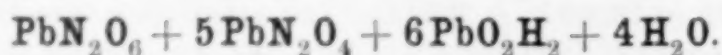
0.1720 (0.1712; 0.1921) g Substanz. Verbraucht 142.2 (142.35; 120.75) ccm<sup>(2)</sup> = 10.79 (10.82; 11.37)%  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

10.79 (10.82)%  $\text{N}_2\text{O}_3 = 3.98$  (4.00)% N, mithin Nitrat-N = 0.85 (0.84)% = 3.27 (3.23)%  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

0.3057 (0.3493) g Substanz. Im ganzen verbraucht 20.41 (23.07) ccm  $\text{HNO}_3^{(1)} = 0.12246$  (0.13842) g  $\text{HNO}_3$ . Zur Oxydation von 10.80%  $\text{N}_2\text{O}_3$  sind nötig 0.05471 (0.06252) g  $\text{HNO}_3$ , so dafs zur Umwandlung des Hydroxydes in Nitrat verbraucht wurden 0.06775 (0.07590) g  $\text{HNO}_3$ , die entsprechen 3.17 (3.10)%  $\text{H}_2\text{O}$ .



Nach diesen Analysenergebnissen läßt sich für das Salz die Formel aufstellen:



	Gefunden:			Mittel:	Berechnet:
PbO . . . . .	80.47	80.40	80.37	80.41	80.00 %
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	3.27	3.23	—	3.25	3.23 „
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	10.82	10.79	11.37	10.99	11.38 „
H <sub>2</sub> O (Hydroxyl-) . . . . .	3.10	3.17	—	3.14	3.23 „
H <sub>2</sub> O (Krystall-) . . . . .	—	—	—	—	2.16 „
					100.00 %
N . . . . .	4.83	4.84	—	4.84	5.04 „

Gegen diese Formel sprechen allerdings der bei drei Bestimmungen ziemlich konstant gegen 0.4 % zu hoch gefundene PbO-Gehalt der um 0.2 % zu niedrig gefundene N-Gehalt und der bei zwei Bestimmungen um etwa 0.6 % zu niedrig gefundene N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt; für die Formel die genügende Übereinstimmung im Hydroxyl-Wassergehalte. Diese ist nicht so gut bei der für die anderen Bestandteile genauer passenden Formel:

$2\text{PbN}_2\text{O}_6 + 10\text{PbN}_2\text{O}_4 + 13\text{PbO}_2\text{H}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , die verlangt: PbO 80.44 %, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 3.12 %, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.98 %, Hydroxyl-H<sub>2</sub>O 3.38 %, Krystall-H<sub>2</sub>O 2.08 %.

Der Einfachheit halber, und weil die Unterschiede in den Werten der einzelnen Bestandteile, die beide Formeln bedingen, nicht zu groß sind, wurde die erste als richtig angenommen.

24) 25 g Bleinitrat, 23.4 g Blei,  $\frac{1}{2}$  l Wasser,  $7\frac{1}{2}$  Stunden; 50 ccm Kaliumnitritlösung ( $\text{PbN}_2\text{O}_6 : \text{KNO}_2 : \text{Pb} = 2 : 2 : 3$ ). Nach Zusatz der Kaliumnitritlösung wurde die Flüssigkeit noch  $\frac{1}{2}$  Stunde mit dem niedergefallenen schwer löslichen Teile gekocht und dann abfiltriert.

Das Filtrat war gelb gefärbt und etwas trübe, trübte sich aber nach kurzem Stehen sehr stark und liefs kleine, gelbliche, glänzende Krystalle (a) anschiefsen, deren Menge ziemlich klein war. Die Mutterlauge war farblos.

Auf dem Filter blieb ein gelber Rückstand, der mit  $1\frac{1}{2}$  l, nach und nach in kleinen Mengen aufgegossenem, kochendem Wasser gewaschen wurde. Das Waschwasser hielt bis zuletzt salpetrige Säure. Das ungelöst bleibende Krystallpulver war zum Teil weiß, zum Teil gelb. Aus ihm liefs sich der gelb gefärbte Anteil (b) leicht mechanisch abscheiden.

Aus dem Waschwasser hatten sich am anderen Morgen wenige orangefarbene Kryställchen neben einigen gelbgrünlichen abgesetzt. Sie wurden durch Erwärmen des Waschwassers wieder gelöst. Aus der gelben, auf etwa  $\frac{1}{3}$  l eingedampften Flüssigkeit schieden sich moosgrüne, gelbstichige Kryställchen, die sich zu blumenkohlartigen Gebilden an- und umeinander lagerten (c), ab neben ebensolchem, gleich zusammengesetztem Krystallpulver.

a) 0.5252 (0.5715) g Substanz lieferten 0.5970 (0.6513) g  $\text{PbSO}_4 = 83.63$  (83.85)%  $\text{PbO}$ .

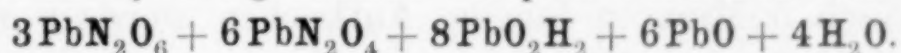
0.8866 (0.8200) g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 27.57 (25.69) ccm  $\text{HNO}_3$  <sup>(1)</sup> = 4.13 (4.16)% N.

0.2421 (0.2578; 0.2568) g Substanz. Verbraucht 144.15 (134.35; 136.35) ccm <sup>(4)</sup> = 7.39 (7.44; 7.36)%  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

7.39 (7.44)%  $\text{N}_2\text{O}_3 = 2.73$  (2.75)% N, mithin Nitrat-N = 1.40 (1.41)% = 5.39 (5.43)%  $\text{N}_2\text{O}_5$ .

0.3467 (0.3629) g Substanz. Im ganzen verbraucht 23.34 (24.50) ccm  $\text{HNO}_3$  <sup>(1)</sup> = 0.139176 (0.146094) g  $\text{HNO}_3$ . Zur Oxydation von 7.40%  $\text{N}_2\text{O}_3$  sind nötig 0.042516 (0.044503) g  $\text{HNO}_3$ , so daß zur Umwandlung des Oxydes und Hydroxydes in Nitrat verbraucht wurden 0.09666 (0.101591) g  $\text{HNO}_3$ . Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd  $\frac{4}{7}$ , d. h. 0.055234 (0.058052) g  $\text{HNO}_3$ , die entsprechen 2.27 (2.28)%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Diesen Analysenergebnissen entspricht die Formel:



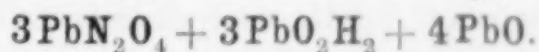
	Gefunden:			Mittel:	Berechnet:
PbO . . . . .	83.65	83.85	—	83.75	83.72 %
$\text{N}_2\text{O}_5$ . . . . .	5.43	5.39	—	5.41	5.30 „
$\text{N}_2\text{O}_3$ . . . . .	7.44	7.39	7.36	7.40	7.45 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Hydroxyl-) . . . . .	2.27	2.28	—	2.28	2.35 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Krystall-) . . . . .	—	—	—	—	1.18 „
					100.00 %
N . . . . .	4.13	4.16	—	4.15	4.13 „

b) 0.1739 g Substanz gaben 0.2106 g  $\text{PbSO}_4 = 89.10\%$   $\text{PbO}$ .

0.5748 g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 15.73 ccm  $\text{HNO}_3$  <sup>(1)</sup> = 3.64% N = 9.85%  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

0.1917 g Substanz. Verbraucht 147.45 ccm <sup>(3)</sup> = 9.33%  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

Diese Zahlen stimmen annähernd mit denen unter 10b) überein, so daß auch hier jedenfalls das Salz vorliegt:



	Gefunden:		Berechnet:
PbO . . . . .	89.10	—	88.76 %
$\text{N}_2\text{O}_3$ . . . . .	9.33	9.85 <sup>1</sup>	9.09 „
$\text{N}_2\text{O}$ (Hydroxyl-) . . . . .	—	—	2.15 „
			100.00 %
N . . . . .	3.64	—	3.36 „

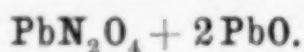
Vielleicht war der Rückstand noch nicht genügend ausgewaschen, so daß der höher gefundene N- und  $N_2O_3$ -Gehalt sich durch eine kleine Beimengung des folgenden Salzes erklärt.

c) 0.6760 (0.5600) g Substanz lieferten 0.8206 (0.6782) g  $PbSO_4 = 89.31$  (89.11)%  $PbO$ .

1.1672 (1.1273) g Substanz.  $NH_3$  neutralisierte 32.24 (31.4) ccm  $HNO_3$  <sup>(1)</sup> = 3.67 (3.70)% N = 9.94 (10.02)%  $N_2O_3$ .

0.2034 (0.1864) g Substanz. Verbraucht 123.35 (133.55) ccm <sup>(4)</sup> = 10.27 (10.35)%  $N_2O_3$ .

Diese Analysenergebnisse führen zu der Formel:



	Gefunden:				Mittel:	Berechnet:
PbO	89.31	89.11	—	—	89.21	89.78 %
$N_2O_3$	10.27	10.35	9.94 <sup>1</sup>	10.02 <sup>1</sup>	10.15	10.22 „
	99.58	99.46	—	—	99.36	100.00 %
N	3.67	3.70	—	—	3.69	3.77 „

25) 25 g Bleinitrat, 31.2 g Blei, 1 l Wasser. Nach 10stündigem Erhitzen blieben etwa noch 3.5 g Blei ungelöst; von diesen wurde, nachdem auf etwa  $\frac{7}{8}$  l eingedampft worden war, abfiltriert und mit 50 ccm kochender Kaliumnitritlösung ( $PbN_2O_6 : KNO_2 : Pb = 4 : 4 : 7$ ) versetzt. Nach 5 Minuten langem Aufkochen wurde von dem gebildeten und bleibenden Niederschlage abgegossen.

Aus der hellgelben Lösung schloß eine kleine Menge zu Warzen vereinter citronengelber Krystalle (a) an, deren Mutterlauge farblos war.

Der schwerlösliche Rückstand wurde mit 400 ccm kochendem Wasser auf ein Filter gespült, abtropfen gelassen und an der Luft getrocknet (b).

Ein Teil dieser Verbindung wurde mit  $1\frac{1}{4}$  l kochendem Wasser, das nach und nach in kleinen Mengen aufgegossen wurde, gewaschen. Die so erhaltene Lösung gab, auf etwa  $\frac{1}{3}$  l eingedampft, ein grüngelbliches, körniges Krystallpulver (c).

a) 0.5522 (0.5260) g Substanz lieferten 0.6704 (0.6396) g  $PbSO_4 = 89.33$  (89.47)%  $PbO$ .

0.7157 (0.4987) g Substanz.  $NH_3$  neutralisierte 20.33 (14.28) ccm  $HNO_3$  <sup>(1)</sup> = 3.77 (3.80)% N.

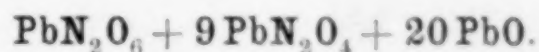
0.2123 (0.2073) g Substanz. Verbraucht 132.25 (133.2) ccm <sup>(4)</sup> = 9.18 (9.33)%  $N_2O_3$ .

9.18 (9.33)%  $N_2O_3 = 3.39$  (3.44)% N, mithin Nitrat-N = 0.38 (0.36)% = 1.46 (1.39)%  $N_2O_5$ .

<sup>1</sup> Durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff gefunden.



Diese Analysenergebnisse weichen von der unter 24 c) und 25 c) gegebenen Formel  $\text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}$  wesentlich nur in der Prozentzahl für  $\text{N}_2\text{O}_3$  ab (9.26% hier gegen 10.22% dort). Das Salz enthält also noch etwas Nitrat und besitzt jedenfalls die Zusammensetzung:



	Gefunden:		Mittel:	Berechnet:
PbO . . . .	89.33	89.47	89.40	89.40 %
$\text{N}_2\text{O}_5$ . . . .	1.46	1.39	1.43	1.44 „
$\text{N}_2\text{O}_3$ . . . .	9.18	9.33	9.26	9.16 „
	99.97	100.19	100.09	100.00 %
N . . . .	3.77	3.80	3.79	3.76 „

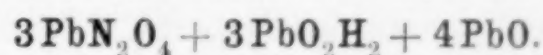
b) 0.5072 (0.3526) g Substanz gaben 0.6128 (0.4250) g  $\text{PbSO}_4 = 88.89$  (88.68)% PbO.

0.7559 (0.6327; 1.0913) g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 18.81 (16.00; 27.78) ccm  $\text{HNO}_3$  <sup>(1)</sup> = 3.31 (3.36; 3.38)% N = 8.95 (9.10; 9.16)%  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

0.2193 (0.2129; 0.2182) g Substanz. Verbraucht 134.55 (136.55; 133.9) ccm <sup>(4)</sup> = 8.94 (9.07; 9.03)%  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

0.2051 (0.2272) g Substanz. Im ganzen verbraucht 16.65 (18.55) ccm  $\text{HNO}_3$  <sup>(1)</sup> = 0.099284 (0.110614) g  $\text{HNO}_3$ . Zur Oxydation von 9.01%  $\text{N}_2\text{O}_3$  sind nötig 0.030624 (0.033924) g  $\text{HNO}_3$ , so daß zur Umwandlung des Oxyds und Hydroxyds in Nitrat verbraucht wurden 0.06866 (0.07669) g  $\text{HNO}_3$ . Davon kommen nach der Formel auf das Hydroxyd  $\frac{3}{7}$ , d. h. 0.02943 (0.032867) g  $\text{HNO}_3$ , die entsprechen 2.05 (2.07)%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Diese Zahlen stimmen ziemlich mit denen unter 24 b) überein, passen aber noch besser als diese auf die dort gegebene Formel:



	Gefunden:			Mittel:	Berechnet:
PbO . . . .	88.89	88.68	—	—	88.79
					88.76 %
$\text{N}_2\text{O}_3$ . . . .	8.94	9.07	9.03	$\left\{ \begin{array}{l} 8.95^1 \\ 9.10^1 \\ 9.16^1 \end{array} \right.$	9.04
					9.03 „
$\text{H}_2\text{O}$ (Hydroxyl-) . . . .	2.05	2.07	—	—	2.06
					2.15 „
	99.88	99.82	—	—	99.89
					100.00 %
N . . . .	3.31	3.36	3.38	—	3.35
					3.36 „

c) 0.6536 g Substanz = 0.7929 g  $\text{PbSO}_4 = 89.26\%$  PbO.

0.6021 (0.9085) g Substanz.  $\text{NH}_3$  neutralisierte 17.73 (26.16) ccm  $\text{HNO}_3$  <sup>(1)</sup> = 3.91 (3.83)% N = 10.60 (10.36)%  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

0.1856 (0.1866) g Substanz. Verbraucht 133.65 (132.85) ccm <sup>(4)</sup> = 10.39 (10.40)%  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

Den gefundenen Werten nach ist also dieses Salz identisch mit 24 c), d. h. ihm kommt die Formel zu:

<sup>1</sup> Durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff gefunden.

<b>PbN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 2PbO.</b>						
		Gefunden:			Mittel:	Berechnet:
PbO . . . . .	89.26	—	—	—	89.26	89.78 %
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	10.39	10.40	10.60 <sup>1</sup>	10.36 <sup>1</sup>	10.44	10.22 „
	99.65	—	—	—	99.70	100.00 %
N . . . . .	3.91	3.83	—	—	3.87	3.77 „

### Versuch einer Sichtung der Verbindungen, die durch Einwirkung von Blei und von Kaliumnitrit auf Bleinitrat entstehen.

Als erstes Produkt bei der Einwirkung von metallischem Blei auf wässrige Bleinitratlösung erhält man das basische Nitrat **PbN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + PbO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>**, wie zuerst v. LORENZ zeigte. Er behandelte die wässrige Lösung von 1 Mol. Bleinitrat (50 g PbN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> in 1 l Wasser) mit 1 At. metallischem Blei 40 Minuten bei 60—70° oder 30 Minuten in der Siedhitze. Ich erhielt es aus 1Pb:7PbN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (1 l<sup>2</sup>) oder 1Pb:4PbN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (1½ oder ¾ l) oder auch aus 1KNO<sub>2</sub>:1PbN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (850 ccm<sup>3</sup>). Dauerte die Einwirkung von 1 At. Blei auf 1 Mol. Bleinitrat bei 60—70° oder 100° etwa 2½ Stunde, so erhielt von LORENZ das Salz **2PbN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + PbN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 3PbO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + ⅔ H<sub>2</sub>O**. Es ist identisch mit der von mir aus ½Pb:1PbN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (1½ l; 65—70°) dargestellten Verbindung. Diese hatte nur einen etwas höheren Krystallwassergehalt (2 Mol.), der aber dadurch zu erklären ist, daß ich lufttrockene, v. LORENZ dagegen über Chlorcalcium oder Schwefelsäure getrocknete Präparate analysierte. Durch allmähliche Erhöhung der Menge des auf die Bleinitratlösung wirkenden Bleis konnte ich Salze erhalten, in denen das Verhältnis des Nitrats zum Nitrit auf 10:6 und 9:6 sank. Das erste dieser Salze, **5PbN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 3PbN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 8PbO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O**, entsteht aus ⅝Pb und 1PbN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (1½ l), das zweite, **3PbN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 2PbN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 5PbO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O**, aus ¾Pb und 1PbN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (1½ l). Läßt man die Einwirkung von 1Pb auf 1PbN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> so lange dauern, bis alles Blei aufgelöst ist, so erhält man (LORENZ 1 l; ich 1½ l) das Salz **PbN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + PbN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 2PbO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + ⅔ (oder 2) H<sub>2</sub>O**. Abgesehen vom Krystallwassergehalte wurde diese Formel dem gelben Salze zuerteilt, das PROUST zuerst darstellte, und das alle anderen Forscher, die über den vorliegenden

<sup>1</sup> Durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff gefunden.

<sup>2</sup> Die Anzahl Liter bedeutet die zur Lösung von 50 g Bleinitrat benutzte Menge Wasser.

<sup>3</sup> Anzahl Kubikcentimeter Wasser, die zur Lösung von Kaliumnitrit und der 150 ccm des letzteren entsprechenden Menge Bleinitrat verwendet wurde.

Gegenstand arbeiteten, bekommen haben. Nun scheint aber diese Verbindung ohne Krystallwasser — und nur bei der Annahme einer solchen stimmen die Analysenergebnisse der Forscher bis auf BROMEIS einschliesslich mit den von der Formel geforderten Werten hinreichend genau überein — gar nicht zu bestehen. Wenigstens erhielt weder v. LORENZ noch ich bei den wiederholten und verschiedensten Darstellungen ein wasserfreies Salz. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass der von den älteren Forschern beschriebenen Verbindung ein etwas höherer  $\text{PbO}$ - und  $\text{N}_2\text{O}_3$ -Gehalt zukommt, als er der Formel  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2 + \frac{4}{3}(\text{oder } 2)\text{H}_2\text{O}$  entspricht. Die Forderung von BROMEIS, bei der Darstellung des Salzes die Temperatur möglichst niedrig zu halten, da sonst infolge Zersetzung und Bildung basischerer Verbindungen ein unreines Produkt entstehe, ist unberechtigt, denn das Salz wird auch aus siedender Bleinitratlösung erhalten. Ebenso braucht man zu seiner Darstellung nicht, wie LORENZ verlangt, auf 1 Pb genau 1  $\text{PbN}_2\text{O}_6$  anzuwenden, denn ich bekam es auch aus  $\frac{7}{8}$  Pb und 1  $\text{PbN}_2\text{O}_6$  ( $1\frac{1}{2}$  l). Ferner gelang mir seine Darstellung durch Einwirkung von Kaliumnitrit- auf Bleinitratlösung in der Siedhitze, und zwar bildete es sich sowohl aus  $\frac{4}{3}\text{KNO}_2$  und 1  $\text{PbN}_2\text{O}_6$  als auch aus  $\frac{3}{2}\text{KNO}_2$  und 1  $\text{PbN}_2\text{O}_6$  und aus 2  $\text{KNO}_2$  und 1  $\text{PbN}_2\text{O}_6$ . Der um  $\frac{2}{3}$  Mol. niedrigere Krystallwassergehalt, den L. v. LORENZ dem Salze zuschreibt, erklärt sich wie bereits angedeutet. Liefs ich 0.3441 g des nach meiner Formel zusammengesetzten Präparates 6 Tage über Chlorcalcium liegen, so nahm das Gewicht um 0.0036 g, d. h. um 1.05% ab. Rechnet man unter Berücksichtigung dieser Zahl die von mir für  $\text{PbO}$  und  $\text{N}_2\text{O}_3$  gefundenen Mittelwerte auf das nach der LORENZ'schen Formel zusammengesetzte Salz um, so erhält man 78.52%  $\text{PbO}$  und 6.70%  $\text{N}_2\text{O}_3$ , die mit den von LORENZ gefundenen Mittelwerten (78.69 und 6.81%) ziemlich gut übereinstimmen.

Verwandte v. LORENZ etwas mehr Blei (34 g statt 31.3) als zur Bildung des eben besprochenen Salzes nötig war, etwa  $\frac{11}{10}$  Pb auf 1  $\text{PbN}_2\text{O}_6$  (1 l), so erhielt er (7 Stunden bei 60—70°, 100°)  $6\text{PbN}_2\text{O}_6 + 7\text{PbN}_2\text{O}_4 + 13\text{PbO}_2\text{H}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Die nächstfolgende bekannte Verbindung,  $3\text{PbN}_2\text{O}_6 + 4\text{PbN}_2\text{O}_4 + 7\text{PbO}_2\text{H}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ , stellte ich aus 3  $\text{KNO}_2$  und 1  $\text{PbN}_2\text{O}_6$  (1300 ccm) dar. Das Salz  $3\text{PbN}_2\text{O}_6 + 5\text{PbN}_2\text{O}_4 + 8\text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , das LORENZ aus  $1\frac{1}{4}$  Pb und 1  $\text{PbN}_2\text{O}_6$  (1 l) bekommen hat, ist seiner Ansicht nach identisch mit dem von BROMEIS als  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2$  aufgefästen Salze.  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 2\text{PbN}_2\text{O}_4 + 3\text{PbO}_2\text{H}_2 + \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$  erhielt v. LORENZ aus  $1\frac{1}{3}$  Pb und 1  $\text{PbN}_2\text{O}_6$ .



während ich es bei meinen Arbeiten wasserfrei aus der Mutterlauge des Gemenges bekam, das sich aus  $1\frac{1}{4}\text{Pb}$  und  $1\text{PbN}_2\text{O}_6$  ( $1\frac{3}{4}\text{ l}$ ) bildete. Eine Verbindung, die im Molekül  $\frac{2}{3}\text{PbO}_2\text{H}_2$  mehr enthielt,  $3\text{PbN}_2\text{O}_6 + 6\text{PbN}_2\text{O}_4 + 11\text{PbO}_2\text{H}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , entstand bei der Einwirkung von 1 Mol.  $\text{KNO}_2$  auf die aus  $1\text{PbN}_2\text{O}_6$  und  $1\text{Pb}$  sich bildende Lösung. Durch Behandeln von  $1\text{PbN}_2\text{O}_6$  mit  $1\frac{1}{2}\text{Pb}$  konnte von LORENZ neben anderen Verbindungen  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 3\text{PbN}_2\text{O}_4 + 4\text{PbO}_2\text{H}_2 + \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}$  darstellen. Ich erhielt ( $1\frac{1}{2}\text{ l}$ ) unter denselben Versuchsbedingungen ein einziges Salz, das aber eine ganz andere Zusammensetzung als das LORENZ'sche zeigte, während aus der Mutterlauge das krystallwasserfreie  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 3\text{PbN}_2\text{O}_4 + 4\text{PbO}_2\text{H}_2$  anschoß, das aus der als  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2$  betrachteten Verbindung von J. BERZELIUS durch Fällen der Hälfte des Bleis mit Schwefelsäure und von CHEVREUL durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung dargestellt worden war.  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 3\text{PbN}_2\text{O}_4 + 4\text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  konnte ich durch Versetzen der aus  $1\text{PbN}_2\text{O}_6$  und  $1\text{Pb}$  erhaltenen Lösung mit  $2\text{KNO}_2$  gewinnen. Eine ähnliche Verbindung, die sich von der vorhergehenden nur durch ein Mehr von  $2\text{PbO}_2\text{H}_2$  und  $8\text{H}_2\text{O}$  unterscheidet,  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 3\text{PbN}_2\text{O}_4 + 6\text{PbO}_2\text{H}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ , krystallisierte wie jene aus der Mutterlauge des unter 8) beschriebenen Salzgemenges. LORENZ will bei der Anwendung von  $1\text{Pb}$  auf  $1\text{PbN}_2\text{O}_6$  außer dem Produkte  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2$  noch eins von der Formel  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 4\text{PbN}_2\text{O}_4 + 5\text{PbO}_2\text{H}_2$ , das auch neben den angeführten Verbindungen aus  $1\frac{1}{4} - 1\frac{1}{2}\text{Pb}$  und  $1\text{PbN}_2\text{O}_6$  entstünde, erhalten haben. Ich konnte es aus der Mutterlauge des Salzes darstellen, das (vergl. 11) sich in der mit  $1\frac{3}{4}\text{Pb}$  gekochten Lösung von  $1\text{PbN}_2\text{O}_6$  ( $1\frac{1}{2}\text{ l}$ ) bildet. Nach v. LORENZ entsteht bei diesen Verhältnissen neben zwei anderen Verbindungen  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 5\text{PbN}_2\text{O}_4 + 6\text{PbO}_2\text{H}_2$ . Mit 4 Molekülen Krystallwasser bekam ich dasselbe Salz beim Zusatze von  $3\text{KNO}_2$  zu der Lösung, die durch Kochen von  $1\text{Pb}$  mit  $1\text{PbN}_2\text{O}_6$  darstellbar ist.

Aus  $2\text{KNO}_2$ ,  $1\frac{1}{2}\text{Pb}$  und  $1\text{PbN}_2\text{O}_6$  wurde auf demselben Wege die Verbindung  $3\text{PbN}_2\text{O}_6 + 6\text{PbN}_2\text{O}_4 + 8\text{PbO}_2\text{H}_2 + 6\text{PbO} + 4\text{H}_2\text{O}$  erhalten. Sie bildet den Übergang zu einer anderen Reihe von Salzen, die nach der allgemeinen Formel  $w\text{PbN}_2\text{O}_6 + x\text{PbN}_2\text{O}_4 + y\text{PbO}_2\text{H}_2 + z\text{PbO}$  zusammengesetzt sind. Das nächste Glied,  $2\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 4\text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{PbO}$ , bekam ich bei dem Versuche, durch Einwirkung von  $1\frac{3}{4}\text{Pb}$  auf ein Gemenge von  $1\text{PbN}_2\text{O}_6$  und  $2\text{KNO}_3$  ( $3\text{ l}$ ) ein Bleikaliumdoppelsalz darzustellen. An Stelle von  $2\text{KNO}_3$  kann auch  $2\text{NaNO}_3$  oder  $\text{BaN}_2\text{O}_6$  verwendet werden. Eine ziegelrote Verbin-

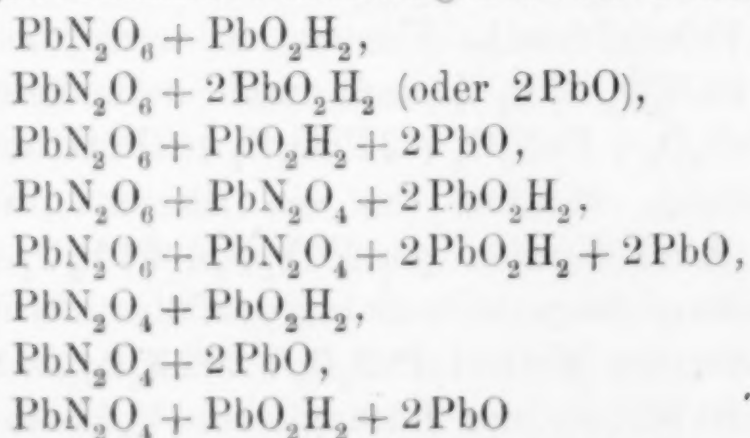
dung,  $3\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 6\text{PbO}_2\text{H}_2 + 4\text{PbO}$ , der aber allem An-  
 schein nach die Formel  $3\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 4\text{PbO}_2\text{H}_2 + 6\text{PbO}$  zu-  
 kommt, erhielt BROMEIS neben  $\text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}$ , wenn er die Blei-  
 nitratlösung über einem grossen Überschusse von Blei mehrere Tage  
 lang sieden liess. Das Salz  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{PbO}$ ,  
 das ich aus  $1\frac{1}{2}\text{Pb}$  und  $1\text{PbN}_2\text{O}_6$  (4 Stunden) und aus dem Ge-  
 menge, das durch Einwirkung von  $1\frac{1}{4}\text{Pb}$  auf  $1\text{PbN}_2\text{O}_6$  entsteht,  
 durch 6stündiges Kochen mit Bleioxyd darstellte, scheint dasselbe  
 zu sein, das PÉLIGOT aus 1 Äq. Nitrat und  $1\frac{1}{2}$  Äq. Blei und  
 BROMEIS sowohl auf dem gleichen Wege als durch Kochen der  
 Lösung von  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2$  mit Blei (mit Bleioxyd:  
 PÉLIGOT) bekam. Nur ist der Bleioxydgehalt ihrer Salze im Ver-  
 gleiche zu dem des meinen etwas zu hoch, der Stickstoffgehalt etwas  
 zu niedrig, so dass ihnen genau die Formel  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4$   
 $+ 3\text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{PbO}$  zugeschrieben werden muss. v. LORENZ hält sie  
 wegen des niedrigen  $\text{N}_2\text{O}_3$ -Gehaltes, aber wohl mit Unrecht, für  
 identisch mit seinem  $2\text{PbN}_2\text{O}_6 + 3\text{PbN}_2\text{O}_4 + 6\text{PbO}_2\text{H}_2 + 5\text{PbO}$ , das  
 er neben einer Anzahl der vorher besprochenen Verbindungen bei  
 Einwirkung von  $1\frac{1}{4} - 1\frac{1}{2}\text{Pb}$  auf  $1\text{PbN}_2\text{O}_6$  erhielt. Seine Analysen-  
 ergebnisse stimmen mindestens ebenso genau wie auf die von ihm  
 angenommene Formel auf die Formel  $2\text{PbN}_2\text{O}_6 + 3\text{PbN}_2\text{O}_4 + 5\text{PbO}_2\text{H}_2$   
 $+ 6\text{PbO}$ , die aus später zu erörternden Gründen die wahrschein-  
 lichere ist. Ich bekam dasselbe Salz aus einer zwischen  $1\frac{1}{2}$  und  
 2 At. liegenden Menge Blei und 1 Mol. Bleinitrat (2 l). Durch  
 4stündiges Kochen der Nitratlösung von der Konzentration 1:20  
 mit 2 At. Blei konnte v. LORENZ eine Verbindung darstellen, der  
 er die Formel  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 2\text{PbN}_2\text{O}_4 + 4\text{PbO}_2\text{H}_2 + 3\text{PbO}$  gab. Ebenso  
 berechtigt und in anderer Weise vorzuziehen ist  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 2\text{PbN}_2\text{O}_4$   
 $+ 3\text{PbO}_2\text{H}_2 + 4\text{PbO}$ . Dieselbe Formel hat auch die von mir aus  
 $1\frac{3}{4}\text{Pb}$  und  $1\text{PbN}_2\text{O}_6$  ( $1\frac{1}{2}$  l) und durch 4stündiges Kochen der  
 Lösung von  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{PbO}$  mit Bleioxyd er-  
 haltene Verbindung, während das von BROMEIS aus  $1\frac{1}{2}\text{Pb}$  und  
 $1\text{PbN}_2\text{O}_6$  oder durch Kochen von  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2$  —  
 Lösung mit Bleioxyd dargestellte Salz jedenfalls nicht damit identisch  
 ist, sondern eher der Formel  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 3\text{PbN}_2\text{O}_4 + 4\text{PbO}_2\text{H}_2 + 6\text{PbO}$   
 entspricht. Gab ich zu der Lösung von  $1\frac{3}{4}\text{Pb}$  in  $1\text{PbN}_2\text{O}_6$  die  
 Lösung von  $1\text{KNO}_2$ , so schoss aus der Flüssigkeit, die über dem  
 schwer löslichen Niederschlage stand, die Verbindung  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 9\text{PbN}_2\text{O}_4$   
 $+ 20\text{PbO}$  an.

Wenn BROMEIS die Lösung des Salzes  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2$



einige Zeit über Blei sieden liefs, so setzte sich auf den Krystallen von  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 3\text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{PbO}$  ein Salz  $\text{PbN}_2\text{O}_4 + \text{PbO}_2\text{H}_2$  ab. Durch mehrstündiges Sieden der Lösung von  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 3\text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{PbO}$  mit metallischem Blei erhielt er rote oder grüne Krystalle von  $\text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}$ , die jedenfalls auch schon BERZELIUS, CHEVREUL und PÉLIGOT in Händen hatten, und die wahrscheinlich auch identisch sind mit den von LOENZ aus  $1\frac{3}{4} - 2\text{Pb}$  und  $1\text{PbN}_2\text{O}_6$  dargestellten, obgleich er für sie die Formel  $11\text{PbN}_2\text{O}_4 + \text{PbO}_2\text{H}_2 + 20\text{PbO}$  aufstellen zu müssen meinte. Ich konnte dasselbe Salz aus dem Waschwasser des schwer löslichen Niederschlages erhalten, der bei der Einwirkung von  $1\text{KNO}_2$  auf die Lösungen von  $1\frac{1}{2}$  oder  $1\frac{3}{4}\text{Pb}$  in  $1\text{PbN}_2\text{O}_6$  entstand. Und zwar bekam ich die grünliche BROMEIS'sche Modifikation, deren Bestehen v. LORENZ anzweifelt. Der erwähnte schwer lösliche Rückstand hatte in beiden Fällen die Zusammensetzung  $3\text{PbN}_2\text{O}_4 + 3\text{PbO}_2\text{H}_2 + 4\text{PbO}$ . Dieselbe Verbindung erhielt ich in gelbgrünlichen, zu blumenkohllartigen Massen vereinigten Kryställchen aus der Mutterlauge, die von der Lösung von  $1\frac{3}{4}\text{Pb}$  in  $1\text{PbN}_2\text{O}_6$  nach der Ausscheidung des Salzes  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 2\text{PbN}_2\text{O}_4 + 3\text{PbO}_2\text{H}_2 + 4\text{PbO}$  zurückblieb. Durch äusserste Einwirkung von Blei auf Bleinitratlösung gewannen BERZELIUS, PÉLIGOT, CHEVREUL, BROMEIS und LORENZ die Verbindung  $\text{PbN}_2\text{O}_4 + \text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{PbO}$ . Ich bekam auf demselben Wege (2 l) das Salz  $3\text{PbN}_2\text{O}_4 + \text{PbO}_2\text{H}_2 + 6\text{PbO}$ .

Alle von mir dargestellten Verbindungen sind krystallographisch sehr ähnlich. Es lag deshalb der Gedanke ziemlich nahe, daß sie zum größten Teile isomorphe Mischungen einiger weniger einfachen Salze sind. Im nachfolgenden ist der Versuch gemacht worden, alle einschlägigen bekannten Verbindungen auf die einfachen Formen:

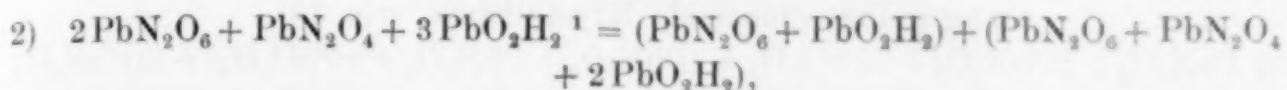


zurückzuführen. Die erste Formel bei jeder Nummer ist die durch die Analyse gefundene rohe, die zweite Formel die auseinander gezogene, die das betreffende Salz zu den vorstehenden einfachen Formen in Beziehung setzt.

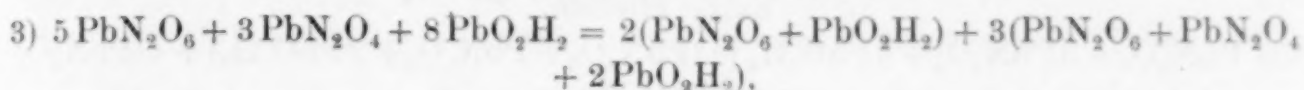





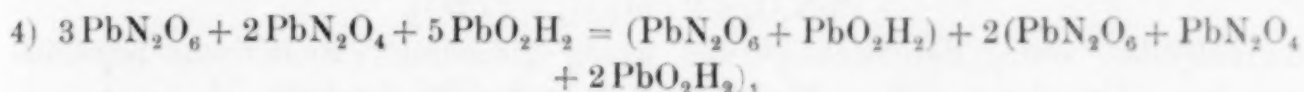
weiße, perlmutterglänzende Blättchen, an denen außer der groß entwickelten Fläche, mit der sie aufliegen, nur ein paralleles Kantenpaar wahrzunehmen war; Auslöschung  $19-20^\circ$  zu jener Kantenrichtung. — Oder: lichtstrohgelbe, pfriemförmige, stark aggregierte Kryställchen mit schiefer Endigung; Auslöschung etwa  $13^\circ$  zur Längsrichtung. — Oder: zarte, säge- und federförmige Skelette; rhombisch.




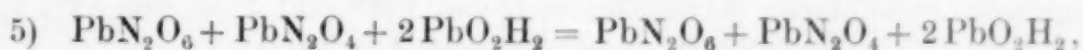
sehr zarte, schief rhombische Tafeln von schwefelgelber Farbe (L.).<sup>2</sup> — Hellgelbe, perlmutterglänzende Schüppchen von meist sechseckigem Umrisse; Auslöschung parallel einer Kante.





schwefelgelbe, perlmutterglänzende, dünn tafelförmige Krystalle und schuppige Aggregate; rhombisch   $a = 106^\circ$ .

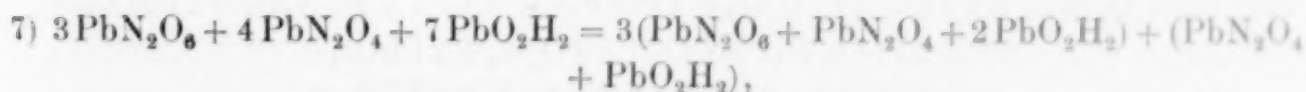
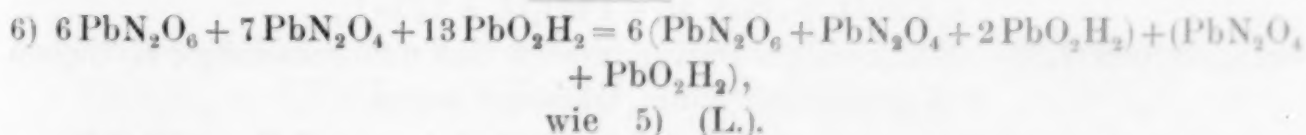


schwefelgelbe, glänzende, tafelförmige Kryställchen; rhombisch;  $\infty \bar{P} \infty$ ,  $\infty P, P$ ; Auslöschung parallel Kante  $\infty P : \infty \bar{P} \infty$ .   $a = 106^\circ$ .

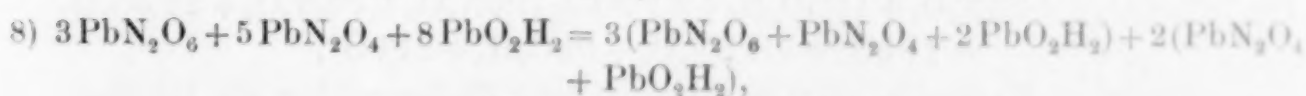


strohgelbe, glänzende Blätter, rektanguläre Prismen mit rhombischer Pyramide (B.). — Sechseckige, citronengelbe Tafeln (L.). — Krystallsystem, Form und Winkelverhältnisse sind dieselben wie bei 4). Oder: zarte, perlmutterglänzende, hellgelbe Täfelchen; rhombisch; entweder  oder 

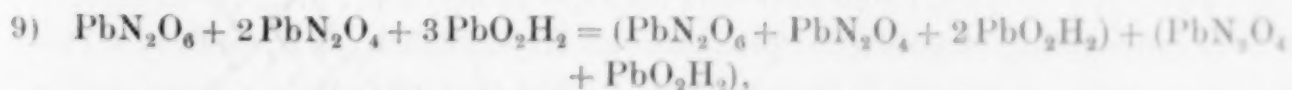
oder   $\times a = 107^\circ$ .



rhombische Täfelchen; wie die beschriebenen.



Form wie 5); Farbe dunkler (L.).

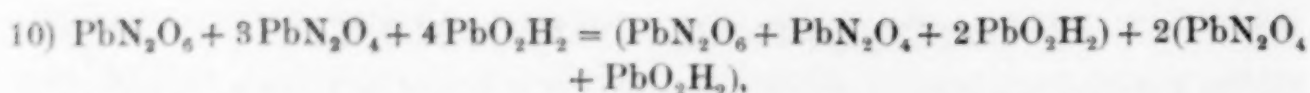


wie 8) (L.); orangegelbe, glänzende, schuppig aggregierte Kryställchen

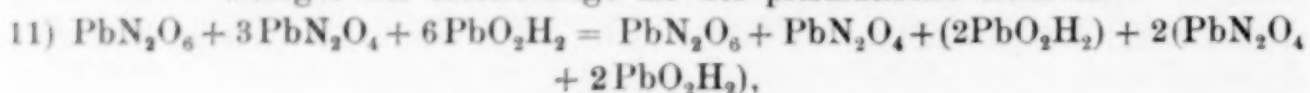
rhombisch   $a = 100^\circ$ .

<sup>1</sup> Der Krystallwassergehalt ist hier und im folgenden vernachlässigt.

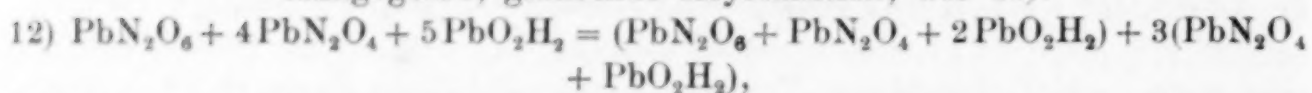
<sup>2</sup> L. = v. LORENZ, B. = BROMEIS, P. = PÉLIGOT, Ch. = CHEVREUL; die übrigen krystallographischen Angaben sind von Dr. MÜLLER-Charlottenburg.



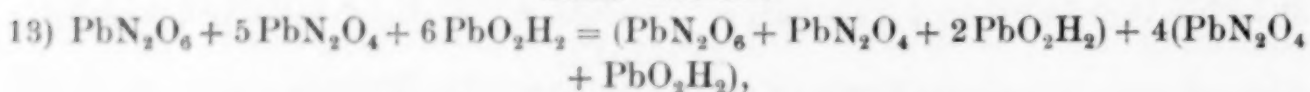
Farbe wie 8), mit einer tieferen Nüance; die Form nähert sich gestreckten dünnen Tafeln (L.). — Die beschriebenen rhombischen Krystalle, doch herrscht weniger der tafelförmige als der prismatische Habitus.



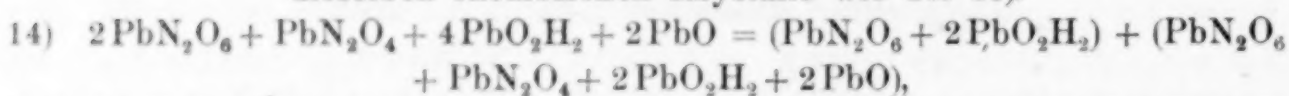
orange gelbe, glänzende Kryställchen, wie 16).



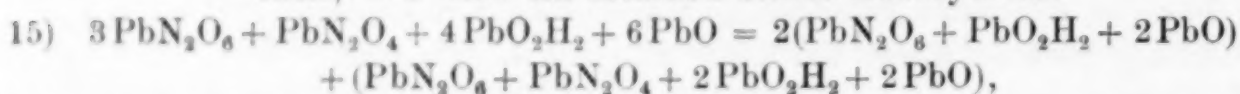
schön dunkel-honiggelbe, lange, dünne Tafeln (L.). — Goldgelbe, glasglänzende, tafelförmige, rhombische Kryställchen; die Form stimmt mit der der früheren Salze überein.



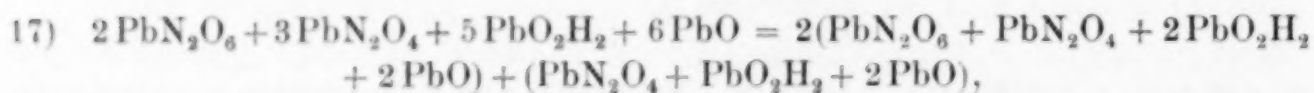
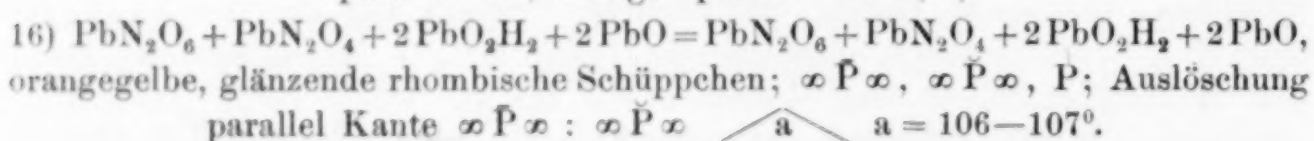
dieselben rhombischen Krystalle wie bei 10).



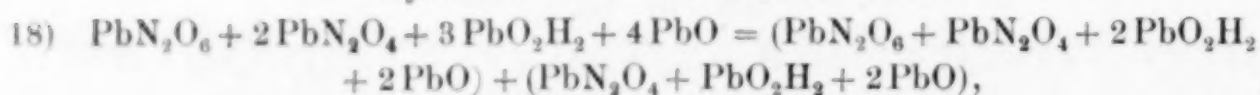
dunkelgelbe, wenig durchsichtige und wenig glänzende, rhombische Kryställchen;  $\infty P$  und ein ziemlich steiles Brachydoma.



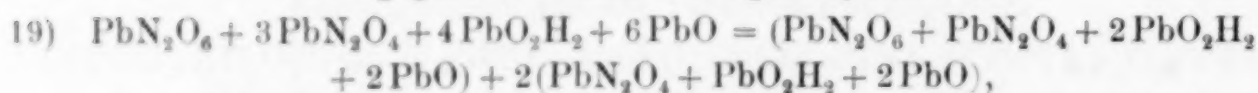
hell ziegelrote, rhombische Krystalle;  $\infty P$  von  $123^\circ$  und  $P \infty$  von  $63^\circ$ ; spaltbar parallel  $0 P$ , weniger parallel  $\infty P$  (B.).



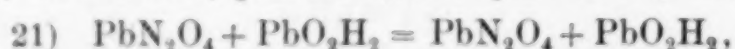
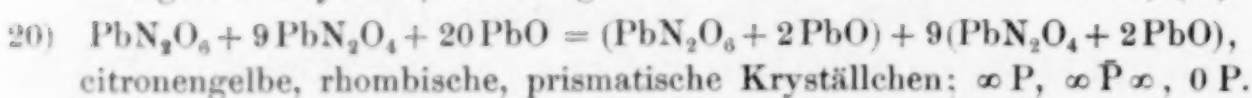
orangefarben (L.). — Feinkörniges Pulver, dessen fast undurchsichtige Körnchen Krystallform kaum erkennen lassen.



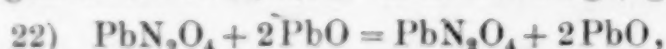
orange gelbe, undurchsichtige Kryställchen.



orangerote Krystalle, stärker glänzend und flächenreicher als 15) (B.).



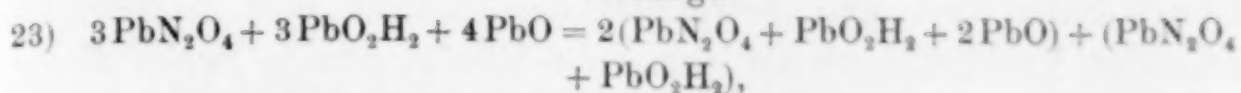
rektanguläre Prismen mit rhombischen Pyramiden, am Ende infolge Zwillingsbildung einspringende Winkel (B.). — Ziemlich lange, goldgelbe Nadeln.



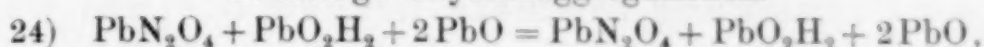
kleine, konzentrisch, halbkugelförmig angeordnete Nadeln, ziegelrot bis grün (B.). — Lebhaft rote Nadeln, zu kleinen Wärrchen und konzentrisch-strahligen Drusen vereinigt (L.). — Gelbgrünliche, wenig durchsichtige, prismatische, rhom-



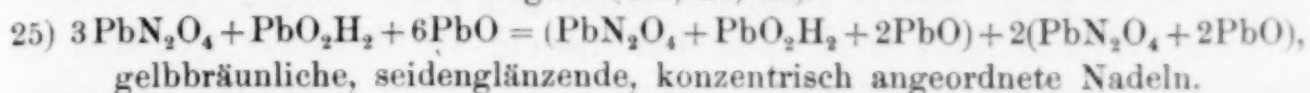
bische Kryställchen.  $\infty P$ ,  $\infty \bar{P} \infty$ ,  $\bar{P} \infty$ ; meist zu blumenkohlartigen Gebilden vereinigt.



feines, gelbes Krystallpulver, dessen prismatische Kryställchen fast vollkommen undurchsichtig sind, wie es scheint infolge Zersetzung (sie zeigen Aggregatpolarisation). Oder: gelbgrünliche, am Aufsatzpunkte gelber nüancierte, blumenkohlartige Krystallaggregationen.



fleischfarbene, schwach rosenrote und hell-grünbraune, stark seidenglänzende dünne Prismen, die sich konzentrisch um einen gemeinsamen Mittelpunkt lagern (Ch., P., B.).



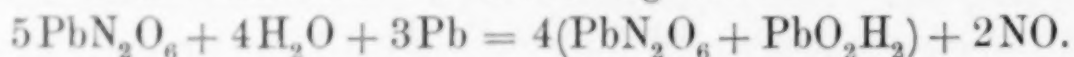
Von den bekannten basischen Salzen lassen sich in dieses System nur drei nicht ungezwungen einordnen. Es sind dies die von mir dargestellten:  $3\text{PbN}_2\text{O}_6 + 6\text{PbN}_2\text{O}_4 + 11\text{PbO}_2\text{H}_2$  und  $3\text{PbN}_2\text{O}_6 + 6\text{PbN}_2\text{O}_4 + 8\text{PbO}_2\text{H}_2 + 6\text{PbO}$  und das von BROMEIS erhaltene „ $\frac{2}{7}$  untersalpetersaure Bleioxyd“, nach moderner Schreibweise  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 3\text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{PbO}$ .  $3\text{PbN}_2\text{O}_6 + 6\text{PbN}_2\text{O}_4 + 11\text{PbO}_2\text{H}_2$  steht dem im System unter 9) beschriebenen Salze  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 2\text{PbN}_2\text{O}_4 + 3\text{PbO}_2\text{H}_2$  sehr nahe; es unterscheidet sich von ihm nur durch ein Mehr von  $\frac{2}{3}\text{PbO}_2\text{H}_2$ . Zu erklären ist es ähnlich wie die beiden anderen Verbindungen.  $3\text{PbN}_2\text{O}_6 + 6\text{PbN}_2\text{O}_4 + 8\text{PbO}_2\text{H}_2 + 6\text{PbO}$  ist ein ziemlich feinkörniges Krystallpulver, das meist nur aus Fragmenten zerbrochener Kryställchen besteht; doch finden sich auch bestimmtere Krystalle, die mit den bekannten rhombischen identisch sind. Man kann es vielleicht erklären als  $3(\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}) + 3(\text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2)$ , das  $2\text{PbO}_2\text{H}_2$  gelöst enthält, wenn man es nicht vorzieht, es als  $3(\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}) + 2(\text{PbN}_2\text{O}_4 + 3\text{PbO}_2\text{H}_2) + (\text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2)$  anzusehen. Ähnlich wäre  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 3\text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{PbO}$  das Salz  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{PbO}$  plus  $\text{PbO}_2\text{H}_2$ .

Ich habe die Verbindung  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2 + 2\text{PbO}$  auf dieselbe Weise darstellen können, wie PÉLIGOT und BROMEIS ihr um  $1\text{PbO}_2\text{H}_2$  reicheres Salz. Doch geben letztere für ihr Präparat 86.66 und 86.42% PbO, 3.17 und 3.18% N, an, während ich 85.73% PbO und 3.64% N fand. Der Stickstoffgehalt macht es unwahrscheinlich, daß es, wie v. LORENZ behauptet, mit dem von ihm dargestellten Salze  $2\text{PbN}_2\text{O}_6 + 3\text{PbN}_2\text{O}_4 + 6\text{PbO}_2\text{H}_2 + 5\text{PbO}$  identisch ist, das nach seinen Analysen einen Stickstoffgehalt von 3.40% hat.

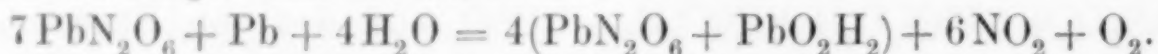


Hält man an der Existenz der auf S. 148 aufgestellten acht einfachen Salze fest und betrachtet die anderen hier in Betracht kommenden Verbindungen als isomorphe Mischungen je zweier dieser Salze, so kann man sich den Verlauf der Umwandlung von Bleinitrat in basische Nitrate, Nitrat-Nitrite und Nitrite folgendermaßen vorstellen.

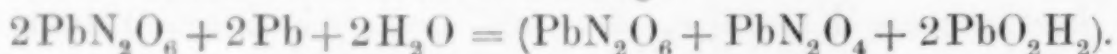
Bei der Einwirkung von metallischem Blei auf wässrige Bleinitratlösung bildet sich zunächst basisches Bleinitrat. LORENZ stellte für diese Reaktion die Gleichung auf:



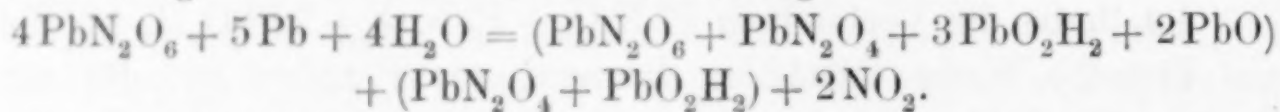
In Wirklichkeit wird aber bei diesem Verhältnisse von Blei zu Bleinitrat bereits ein Teil des letzteren zu Nitrit reduziert; dasselbe geschieht, wenn man auf 1 Blei 4 Bleinitrat anwendet, während das einfach-basische Nitrat allein bei ungefährr Verdoppelung der Bleinitratmenge erhalten wird:



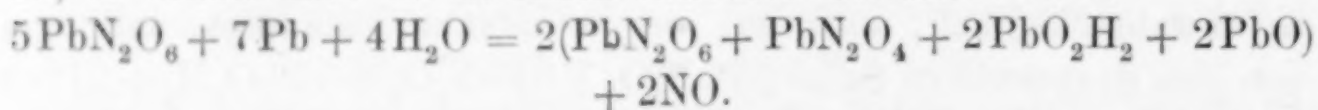
Bei der Einwirkung von 1 Pb auf 4 PbN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> entsteht zwar bereits Nitrit, es geht aber bei der angewendeten Konzentration in die Mutterlauge, und nur einfach-basisches Nitrat krystallisiert aus. Dagegen erhält man bei dem Verhältnisse der auf einander wirkenden Körper = 1:2 oder 1:x, wo x < 2 ist, isomorphe Gemenge von einfach-basischem Bleinitrat mit einfach-basischem Bleinitrat-Nitrit. Dieses bildet sich allein aus 7 Pb: 8 PbN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und 1 Pb: 1 PbN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, im letzteren Falle nach der Gleichung:



Erhöht man die Menge des Bleis, mit dem man die Bleinitratlösung kocht, allmählich, so krystallisieren isomorphe Mischungen des einfach-basischen Bleinitrat-Nitrits mit einfach-basischem Nitrit. Das letztere ist zwar auf diesem Wege dargestellt worden, aber nur in kleiner Menge und in Begleitung eines anderen Salzes. Die Reaktion geht nämlich nach der Gleichung vor sich:

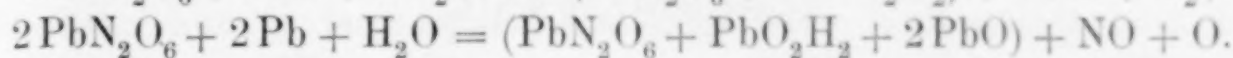
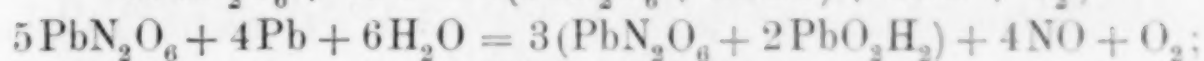
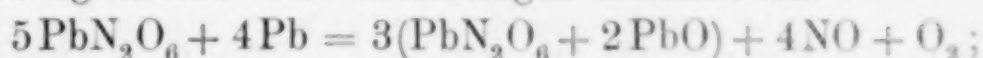


Die Verhältnisse, unter denen es allein erhalten werden kann, sind noch nicht erforscht. Wendet man auf 1 Bleinitrat 1½ Blei an, so erhält man ein zweifach-basisches Bleinitrat-Nitrit:

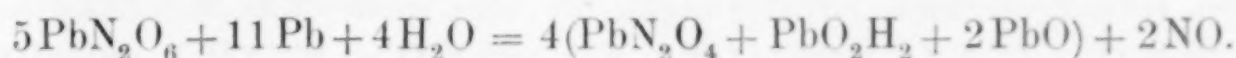


Vorher entstehen isomorphe Mischungen dieses Salzes mit zweifach- und dreifach-basischem Bleinitrat. Die beiden letzteren Ver-

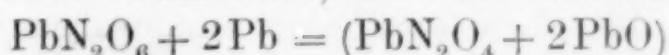
bindungen sind allein auf diese Art noch nicht dargestellt worden. Ihre Bildung machen die Gleichungen anschaulich:



Wird die Menge des Bleis, das mit der Lösung von 1 Mol. Bleinitrat erhitzt wird, nach und nach auf  $1\frac{3}{4}$  At. gesteigert, so bekommt man isomorphe Mischungen des vorher erwähnten zweifach-basischen Nitrat-Nitrits mit einem dreifach-basischen Bleinitrit. Dieses entsteht allein durch äußerste Einwirkung von Blei auf Bleinitratlösung:



Die thatsächlichen Mengen der Bestandteile, die bei der Darstellung dieses Salzes zu verwenden sind, entsprechen ziemlich genau den durch diese Gleichung geforderten. Läßt man Mengen Blei, die zwischen  $1\frac{3}{4}$  und  $2\frac{1}{5}$  Atomen (gegen  $1\text{PbN}_2\text{O}_6$ ) liegen, einwirken, so erhält man zunächst ein isomorphes Gemisch von dreifach- und einfach-basischem Nitrit, dann ein zweifach-basisches Nitrit:

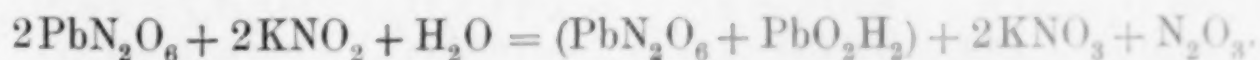


und darauf ein isomorphes Gemenge aus diesem Salze mit dem dreifach-basischen Nitrit. Will man die Verbindung  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 3\text{PbN}_2\text{O}_4 + 6\text{PbO}_2\text{H}_2$  nicht als Salz  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 3\text{PbN}_2\text{O}_4 + 4\text{PbO}_2\text{H}_2$  betrachten, in dem Bleihydroxyd gelöst ist, so muß man noch ein zweites zweifach-basisches Nitrit in diese Reihe aufnehmen. Es würde nach der Gleichung entstehen:



Statt eins der Salze dieser Reihe in ein anderes mit höherem Bleioxydgehalt durch Behandeln mit metallischem Blei überzuführen, kann man sich auch des Bleioxyds bedienen, wie im experimentellen Teile unter 14) und 15) gezeigt worden ist.

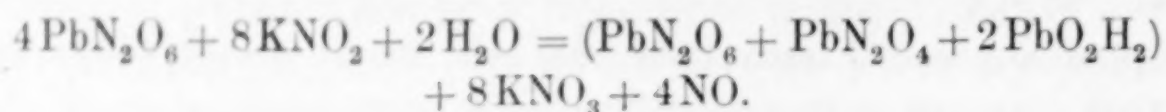
Läßt man Kaliumnitritlösung in der Siedhitze auf Bleinitratlösung wirken, so entsteht, ebenso wie beim Erhitzen der Bleinitratlösung mit Blei, zuerst einfach-basisches Bleinitrat nach der Gleichung:



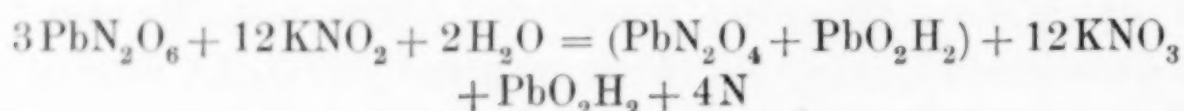
Man erhält es auch, wenn man statt des durch die Gleichung bedingten Verhältnisses  $\text{PbN}_2\text{O}_6 : \text{KNO}_2 = 1 : 1$  3 Bleinitrat auf 4 Kaliumnitrit anwendet. Nimmt man das Verhältnis der auf einander



wirkenden Salze = 2:3 oder = 1:2, so entsteht einfach-basisches Bleinitrat-Nitrit, im letzteren Falle nach der Gleichung:

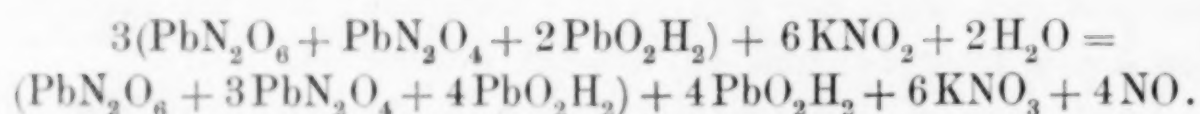


Weitere einfache Salze wurden auf diesem Wege nicht dargestellt, doch sind durch Steigerung des Kaliumnitritzusatzes jedenfalls die Verbindungen, die auf die zuerst beschriebene Art zu erhalten waren, auch auf diese zu erlangen. Dafür spricht, daß durch Kochen von 1 Bleinitrat mit 3 Kaliumnitrit in Lösung das Salz  $3\text{PbN}_2\text{O}_6 + 4\text{PbN}_2\text{O}_4 + 7\text{PbO}_2\text{H}_2$  dargestellt werden konnte, das nach den vorhergehenden Erörterungen als eine isomorphe Mischung von  $3(\text{PbN}_2\text{O}_6 + \text{PbN}_2\text{O}_4 + 2\text{PbO}_2\text{H}_2)$  mit  $(\text{PbN}_2\text{O}_4 + \text{PbO}_2\text{H}_2)$  aufgefaßt werden muß. Die Bildung des einfach-basischen Bleinitrits würde vielleicht nach der Gleichung:

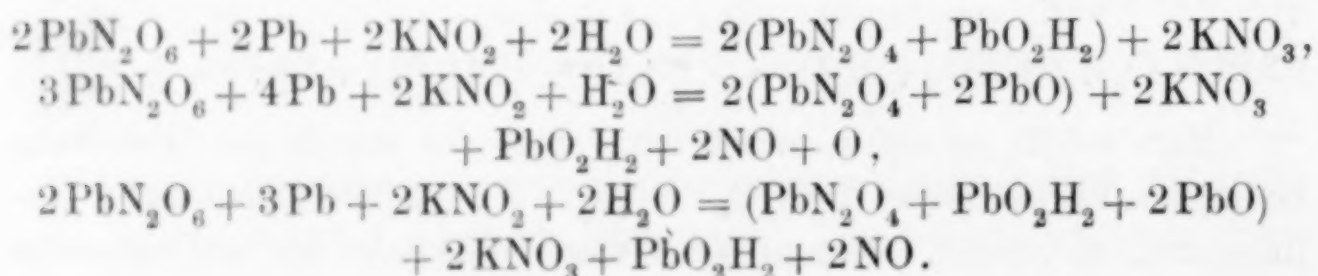


erfolgen. Daß Bleihydroxyd bei der Reaktion entsteht, wurde bei der Darstellung des eben erwähnten isomorphen Gemisches beobachtet. Ob sich an Stelle des Stickoxyds, das sich bei den untersuchten Verhältnissen immer in reichlicher Menge bildet, mit der Steigerung des Kaliumnitritzusatzes Stickstoff entwickeln würde, müßten weiter fortgesetzte Versuche ergeben.

Ebenso wie in diesen Reaktionen die Einwirkung des Kaliumnitrits auf Bleinitratlösung ganz analog der des Bleis verläuft, wandelt es auch ähnlich dem Blei die Anfangsprodukte dieser Reihe in folgende Glieder derselben um. Beispielsweise bildet sich aus einfach-basischem Bleinitrat-Nitrit das isomorphe Gemisch  $\text{PbN}_2\text{O}_6 + 3\text{PbN}_2\text{O}_4 + 4\text{PbO}_2\text{H}_2$  nach der Gleichung:



Die einfachen höheren Glieder der Reihe kann man sich nach folgenden Gleichungen entstehen denken:





Die in diesen Gleichungen angenommenen Verhältnisse der auf einander wirkenden Agentien sind annähernd dieselben, wie sie praktisch angewendet wurden. Einen Anspruch auf strenge Genauigkeit können sie aber nicht machen, da die betreffenden Salze entweder nur in isomorpher Mischung oder doch neben einander erhalten wurden.

Die vorstehende Arbeit wurde im Wintersemester 1890/1891 und während des Sommersemesters 1891 im Anorganischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt und beendet.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Oktober 1895.

---

## Über den Einfluss der Zeit auf das Zusammenschweißen gepresster Kreide.

Von

W. SPRING.<sup>1</sup>

Bei meinen ersten Versuchen über die Eigenschaft fester Körper, sich unter einem starken Druck zusammenzuschweißen, habe ich schon bemerkt, daß die eingetretene Wirkung keineswegs bei allen Körpern im gleichen Grade hervorgerufen wurde. Die einen ließen sich mehr oder weniger zusammenschweißen, die anderen dagegen haben nur mehr oder weniger zerreibliche Gebilde geliefert.

Der Erfolg oder Nichterfolg der Versuche konnte, wie es schien, nicht einer und derselben Ursache zugeschrieben werden. Man weiß z. B., daß die Weichheit eines Körpers, oder seine Plastizität keineswegs ausschließliche Bedingungen eines guten Resultates sind. Teilchen von Schwefel oder von Wismut, die gewiß keine weichen oder plastischen Körper sind, schweißen sich unter Druck nichtsdestoweniger ebensowohl zusammen, wie Blei- oder Zinnfeile. Die Härte giebt auch kein bestimmtes Merkmal über den Nichterfolg der Zusammenpressung der Pulver, denn Talk und Gips haben viel weniger gute Resultate geliefert als Kalisalpeter und Kupferspäne. Man könnte sich fragen, ob das Zusammenschweißen der Teilchen eines festen Körpers nicht vielmehr spezielle molekulare Bewegungen, die denen der Flüssigkeit ähnlich sind, zur Ursache hat, Bewegungen, deren Häufigkeit an der Berührungsfläche der Teilchen — sowie in der Tiefe selbst — nicht nur von der Temperatur, aber auch von der chemischen Natur der betreffenden Körper abhängig ist. Ist es so, dann wären die gut zusammenschweisenden Körper solche, welche sich schnell zusammenschweißen, weil in einer gegebenen Zeit die förderlichen Molekularbewegungen sehr häufig aufträten, während die andern Körper ein

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von O. UNGER.

unvollkommenes oder gar kein Resultat gäben, wie ich für die Kohle bewiesen habe, weil während der Dauer des Druckes diese inneren Bewegungen sich nicht mit genügender Häufigkeit wiederholt haben. Aus dieser Bemerkung folgt unmittelbar, daß der Grad der Zusammenschweifung, die durch den Druck hervorgerufen wird, eine Funktion der Zeit sein muß; ein Körper, der infolge eines Druckes von wenigen Augenblicken nur ein mangelhaftes Resultat giebt, kann mit der Zeit ein mehr und mehr vollständiges liefern. Dieser Schluß ist einer experimentellen Prüfung fähig; seit der Auffindung der Resultate, an die ich eben in großen Zügen erinnerte, war ich auch bestrebt, mich zu versichern, ob die Zeit einen wahrnehmbaren Einfluß auf die Zusammenschweifung eines starkem Druck ausgesetzten Pulvers ausübt.

Ich schloß also im Juni 1878 in die Schraubenpresse, die ich für meine vorläufigen Versuche<sup>1</sup> verwandt hatte, eines der Pulver ein, dessen Zusammenschweifung viel zu wünschen übrig gelassen hatte und überließ den Apparat bei der Temperatur des Laboratoriums sich selbst bis Ende September dieses Jahres, also während 17 Jahren, 3 Monaten. Die Resultate dieses langen Versuches will ich hiermit bekannt machen.

Die diesem Versuche unterworfenen Substanz war vollkommen weiße und ganz trockene senonische Kreide. Bei einem Druck von 6000—7000<sup>o</sup> Atm. während einiger Augenblicke hatte sie nur sehr unvollkommenen Zusammenhalt ergeben und war zerreiblicher, als die weichsten Schreibkreiden.

Dieses Pulver wurde in den Apparat gebracht, und der Schraubstock zugezogen, bis er sich nicht mehr rührte. Man kann annehmen, daß es während der 17 Jahre seiner Einschließung infolge der elastischen Wirkung des Stahles des Apparates zusammengepreßt wurde.

Als ich den Schraubstock öffnete, fand ich den stählernen Stempel, der in den Cylinder eindrang, vollkommen zerdrückt vor. Er war wie geknetet durch den Druck und füllte die Höhlungen des Apparates aus. Ich führe das an, weil es einen Begriff von der Größe des Druckes giebt, der auf der Kreide lastete; er hatte die Arbeit zur Grenze, die notwendig ist, um eine dauernde Deformierung des Stahles zu erzeugen.

<sup>1</sup> *Bull. de l'Acad. de Belgique*, 1878. [2] 45, 746.



Infolge der Zudrückung des Stempels war es nicht möglich, den Cylinder komprimierter Kreide aus dem Apparat herauszubringen. Ich mußte mich also entschließen, den stählernen Apparat in zwei Teile zu sägen, um die Kreide bloßzulegen. Die Säge wurde stets so geführt, daß die Kreide nicht geritzt wurde. Die zwei Teile des Apparates wurden schließlich auseinandergebrochen. Der Bruch ging natürlich durch die Kreide. Er gestattete vorerst, festzustellen, daß die Kreide nicht mehr in ihrer ganzen Masse weiß war. In einer Dicke von  $1\frac{1}{2}$  mm von der Fläche der Berührung mit dem Druckapparat zeigte sie ein helles Ockergelb, während der Kern ihrer Masse die weiße Farbe gewahrt hatte. Es hatte also eine Diffusion einer Eisenverbindung in die Kreide stattgefunden, trotz des festen Zustandes der Körper; die Eisenmoleküle hatten 17 Jahre gebraucht, um  $1\frac{1}{2}$  mm in die Kreide einzudringen. Dieses Resultat bestätigt augenfällig andere Beobachtungen, die ich über die Diffusion fester Körper machte, und speziell die, welche sich auf die chemische Reaction zwischen Bariumsulfat und Natriumkarbonat in festem Zustand und unter Druck<sup>1</sup> bezogen, eine Reaction, welche zu einem Gleichgewichtszustand führt wie in dem Fall, wo sie in geschmolzenes Natriumcarbonat vor sich geht.

Dann bemerkt man, daß die Natur des Bruches dieser geprefsten Kreide sehr stark von dem Bruch der geballten Kreide verschieden ist; statt mehr oder weniger gerade zu sein, ist er deutlich muschlich und erinnert vollkommen an den Bruch gewisser lithographischer Kalke. Die Ähnlichkeit ist in den Teilen besonders frappant, wo die Eisenverbindung eingedrungen ist, da die gelbliche Farbe noch eine größere Annäherung an den lithographischen Kalkschiefer bedingt.

Die Härte der Masse hat erheblich zugenommen. Es ist nicht mehr möglich, mit dem komprimierten Cylinder Striche zu ziehen, selbst nicht auf rauhem Holz. Die Härtezunahme ist übrigens nicht in der ganzen Masse gleich. Gegen die mittleren Teile zu ist sie relativ schwach: man kann mit Hilfe des Nagels ritzen, aber auf der Außenfläche nähert sich die Härte der des Marmors, wenn sie derselben nicht vollständig gleich ist.

Die Außenfläche des Cylinders, die wohl sicherlich den stärksten Druck ausgehalten hat, war außerdem besonders bemerkenswert.

<sup>1</sup> *Bull. de l'Acad. de Belgique*, 1885. [3] 10, 204.

Sie war ganz glatt, wie von einer Glasur überzogen, und erinnerte an gewisse, sogenannte Gleitflächen, die man sehr häufig bei alten Gesteinen beobachtet.

Mit Hilfe des Mikroskops bemerkt man deutlich, daß sie von Teilchen gebildet wird, die bis in eine Tiefe von mehr als  $\frac{1}{20}$  mm durchsichtig und von mehr oder weniger brauner Farbe (Eisen) sind. In den Brüchen sieht man deutlich ebene Flächen, die sehr klein sind, deren Lage aber allgemein um  $45^\circ$  gegen die Richtung des Cylinders geneigt ist, auch erwecken die winkligen Umrisse unmittelbar den Gedanken, daß man es hier mit Spaltungsflächen, infolgedessen mit krystallisierter Substanz zu thun hat.

Indem ich den Cylinder mit einer Stahlspitze abkratzte, trennte ich Teilchen dieser durchsichtigen Hülle ab und untersuchte sie mit dem Mikroskop im polarisierten Licht. Der größte Teil dieser abgekratzten Teilchen war undurchsichtig, weil sie noch an kompakter und nicht veränderter Kreide hingen, oder sie waren dunkelbraun durchsichtig; nur ein kleiner Teil war gut abgetrennt und zeigte wieder vollkommen die auf dem Bruche beobachteten Spiegelflächen. Diese Teilchen blieben bei gekreuzten Nicols hell, oder sie erhielten eine gelbe, rosa oder grüne Färbung, andere wurden im gekreuzten Licht dunkel. Diese letzteren waren also entweder amorph oder senkrecht zur optischen Axe gebrochen.

Mein Kollege, Prof. G. CESARO, ebenso Hr. H. ARCTOWSKI, hatten die Güte, dieses Produkt ebenfalls zu untersuchen; ihr Befund stimmte mit dem meinigen überein.

Aus den vorhergehenden Beobachtungen folgt, daß die Dauer des Druckes sich bei der Zusammenschweißung eines Pulvers sehr deutlich bemerkbar macht. Der feste Zustand der Materie schließt die Molekularbewegungen des flüssigen Aggregatzustandes nicht vollständig aus. Es scheint nur, daß diese um so weniger häufig sind, oder um so entgegengesetzter in ihren Bethätigungen sind, je niedriger die Temperatur ist.

Die Untersuchungen, welche ich über die selbstthätige Zusammenschweißung der Metalle unter ihrem Schmelzpunkt und über die gewissen Sulfide in Pulverform angestellt habe, sprechen ebenso zu Gunsten dieser Ansicht.

Dieser Rest vom flüssigen Zustand, wenn man so sagen darf, der die Folge eines Mangels an Ruhe in der relativen Bewegung der Moleküle sein könnte, hat nicht nur die Wirkung, in den Massen der



festen Körper die Lösungen wieder herzustellen; er erlaubt auch mit der Zeit eine Orientierung der Moleküle, und ruft den Übergang der Materie in ihre dichteste, d. h. beständigste Modifikation hervor. Letztere ist auch fast immer ein krystallinischer Zustand.

Wenn man diese Erscheinungen unter einem Gesichtspunkt zusammenfaßt, erkennt man im Anschluß an den vorstehenden Versuch, daß Teilchen fester Körper, z. B. Sandkörner, auf einen lockeren Haufen geschichtet, unter gewöhnlichen Bedingungen unendlich lange liegen bleiben würden, ohne sich zusammenzuschweißen, weil der wirkliche physische Kontakt diesen Teilchen fehlt. Zwischen den Sandkörnern hängt sehr häufig Feuchtigkeit und stets Luft, deren Gegenwart genügt, um jedes Körnchen zu isolieren. Aber wenn infolge eines genügend großen Druckes Luft und Wasser weggedrückt werden, wird der wirkliche Kontakt eintreten und die Arbeit der Zusammenschweißung beginnen und kürzere oder längere Zeit anhalten, je nach den Bedingungen, die jedem komprimierten Körper eigen sind. Wenn letzterer dichtere allotropische Zustände annehmen kann, z. B. krystallisiert auftreten kann, wird er um so schneller krystallisieren, je geeigneter die Temperatur ist.

Die Thatsachen, die ich beobachten konnte, werden vielleicht dazu beitragen, einiges Licht auf die Frage der Verfestigung der natürlichen Gesteine zu werfen. Sie können uns begreiflich machen, warum die festesten und dichtesten Gesteine allgemein auch die ältesten sind, und sie erklären uns die Gegenwart der Milliarden mikroskopischer Krystalle, die man in gewissen Gesteinen beobachtet hat, z. B. in den Phylladen, die sich anscheinend erst nach dem Absatz der Anschwemmungen entwickelt haben, welche zur Bildung dieser neptunischen Schichten notwendig gewesen sind.

*Lüttich, Institut de chimie générale, 11. Oktober 1895.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Oktober 1895.

---



## Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Jodiden in wässriger Lösung.<sup>1</sup>

Von

F. W. KÜSTER.

Vor zwei Jahren, gelegentlich der Naturforscherversammlung in Nürnberg, machte SEUBERT die ersten Mitteilungen über seine ebenso eingehenden wie sorgfältigen Untersuchungen bezüglich der Reaktionen zwischen Ferrisalzen und Jodiden. Es wurden damals nur Thatsachen mitgeteilt, jedoch nichts darüber, ob und in wie weit diese Thatsachen mit den im Vordergrund des Interesses stehenden modernen Theorien über das Wesen von sich in wässrigen Salzlösungen abspielenden Reaktionen in Einklang zu bringen seien, oder nicht. Im unmittelbaren Anschluß an die interessanten, dort gemachten Mitteilungen erlaubte ich mir deshalb kurz darauf hinzuweisen, daß das umfangreiche, mit so viel Fleiß gesammelte experimentelle Material augenscheinlich erst zu übersehen sei und dem Verständnis näher gerückt werde, wenn man es vom Standpunkt dieser neueren Theorie aus betrachte — was ich auch schon damals an einigen Beispielen erläutern konnte.

Trotzdem nun inzwischen mehrfach und von verschiedenen Seiten in Referaten über die weiteren diesbezüglichen Arbeiten SEUBERT's auf die Notwendigkeit der Heranziehung dieser Hypothese hingewiesen worden ist, so werden in diesen Arbeiten dennoch immer wieder anderweitige Erklärungen der Resultate zu geben versucht, die mit den modernen Lehren in Widerspruch geraten. Ich will deshalb versuchen an dieser Stelle kurz nachzuweisen, daß die gegenwärtige Theorie der Elektrolyte auch hier uns keineswegs im Stiche läßt. Das Beobachtungsmaterial „über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Jodiden in wässriger Lösung“ läßt sich vielmehr erst an der Hand dieser Theorie verstehen und übersichtlich zusammenfassen:

---

<sup>1</sup> Vortrag, gehalten gelegentlich der 67. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Lübeck (September 1895).

Die erste der von SEUBERT und seinen Mitarbeitern veröffentlichten Arbeiten<sup>1</sup> betrifft die Reaktion zwischen Eisenchlorid und Jodkalium, welche zunächst in  $\frac{1}{100}$  n.-Lösungen auf einander einwirkten. Das Jodkalium ist in so verdünnter Lösung so gut wie vollständig in seinen Ionen gespalten, wir brauchen also nur diese in Betracht zu ziehen. Weniger einfach ist die Sachlage beim Eisenchlorid, denn hier findet gleichzeitig Hydrolyse und Ionisation in verschiedenem Grade statt, so daß augenscheinlich eine ganze Serie eisenhaltiger Atomkomplexe gleichzeitig vorhanden sein kann. Diese sind

die elektrisch neutralen  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2(\text{OH})$ ,  $\text{FeCl}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  
die elektrisch einwertigen  $\text{FeCl}_2^+$ ,  $\text{FeCl}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  
die elektrisch zweiwertigen  $\text{FeCl}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  und  
das elektrisch dreiwertige  $\text{Fe}^{+++}$ .

Es fragt sich nun, welche von diesen eisenhaltigen Atomkomplexen für die Reaktion überhaupt, und welche in erster Linie in Betracht kommen, durch welche das Jodion in das elektrisch neutrale Jodatom übergeführt wird. Es sind hier augenscheinlich zunächst diejenigen ins Auge zu fassen, welche durch besonders leichte Hergabe einer positiven elektrischen Ladung die negative Ladung des Jodions zu neutralisieren vermögen. Hierdurch fallen also schon sämtliche elektrisch indifferenten Komplexe heraus. Unsere Kenntnis über die stufenweise Ionenbildung solcher Elektrolyte, welche aus einem mehrwertigen und mehreren einwertigen Ionen zusammengesetzt sind, und über ihre Neigung, elektrisch weniger überbürdete Atome resp. Atomkomplexe zu bilden, berechtigt uns aber weiter zu der Annahme, daß die Tension der elektrischen Ladung infolge der starken Häufung gleichnamiger Elektrizitätsmengen an dem  $\text{Fe}^{+++}$ -Ion am größten ist, so daß dieser in erster Linie als ausschlaggebend für den Reaktionsverlauf zu betrachten wäre. Die Voraussetzung liegt demnach nahe, daß Verlauf und Endzustand der Umsetzung zwischen Ferrisalzen und Jodiden in erster Linie bedingt ist durch den umkehrbaren Vorgang



und die Berechtigung dieser Annahme an dem vorliegenden Versuchsmateriale zu prüfen, soll hier meine Aufgabe sein.

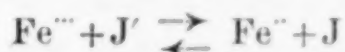
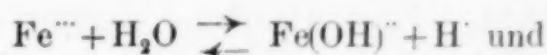
<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 5, 334—353, 411—436; 7, 137—153, 393—405; 9, 212—227.

Ehe ich jedoch die Besprechung der einzelnen Reaktionen beginne, will ich noch darauf hinweisen, daß die Anzahl der in einer Lösung vorhandenen  $\text{Fe}^{+++}$ -Ionen außer von der überhaupt angewendeten Eisenoxydsalzmenge in hohem Grade durch die im Sinne der Gleichung



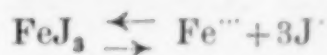
verlaufende Hydrolyse beeinflusst wird, welche viel beträchtlicher ist, als man gemeinhin anzunehmen geneigt ist. So enthält nach G. WIEDEMANN eine normale Eisenchloridlösung schon 2% des Eisens als Hydroxyd, eine  $\frac{1}{3}$ -n.-Lösung 7.2% und eine  $\frac{1}{10}$ -n.-Lösung gar schon 12½%. In einer  $\frac{1}{100}$ -n.-Lösung, wie sie hier größtenteils zur Anwendung gelangte, wird dementsprechend die durch das Wasser herbeigeführte Spaltung in freie Säure und Hydroxyd noch viel beträchtlicher sein.

Ich will nun dazu übergehen, im einzelnen zu erörtern, inwieweit die von SEUBERT und seinen Mitarbeitern gefundenen That-sachen mit der Annahme im Einklang stehen, daß die Jodabscheidung in erster Linie durch die Reaktionen



bedingt ist.

Als Eisenchlorid und Jodkalium in molekularer Menge und in  $\frac{1}{100}$ -n.-Lösung auf einander einwirkten, waren nach 18 Stunden (es ist das die von den Autoren gewählte Normalzeit) 57% der vorhandenen Jodmenge titrierbar abgeschieden. Eine Vermehrung der Jodionen, durch weiteren Zusatz von Jodkalium, steigerte die Menge freien Jods auf 96—97%. Daß fortschreitende Zufuhr von Jodionen die Reaktion nicht asympdotisch bis zur Vollständigkeit weiter führt, findet seine Erklärung in dem Umstande, daß die nach der Gleichung



stattfindende Bildung von  $\text{Fe}^{+++}$ -Jonen durch Vermehrung der  $\text{J}'$ -Jonen mehr und mehr erschwert wird.

Analog wurden nun durch Zusatz von Eisenchlorid überschüssige  $\text{Fe}^{+++}$ -Ionen zugeführt. Wie zu erwarten, wurde auch hierdurch die Jodabscheidung gefördert, jedoch ist das Gesamtbild der Änderung hier ein ganz anderes, wie die kleine Übersicht zeigt:



Mol. KJ auf 1FeCl <sub>3</sub>	% Jod abgesch.	Mol. FeCl <sub>3</sub> auf 1KJ	% Jod abgesch.
1	57.5	1	57.5
1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	72.3	1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	65.6
2	83.3	2	69.0
3	92.0	3	77.1
4	93.8	4	85.9
6	95.3	6	90.8
10	96.5	10	95.5
50	96.6	20	100.0

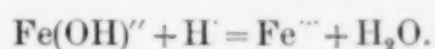
Die Vermehrung des Eisenchlorids wirkt hier anfangs im Verhältnis viel weniger<sup>1</sup> fördernd, als die analoge Vermehrung des Jodkaliums, und doch geht bei überschüssigem Eisenchlorid die Reaktion zu Ende, bei überschüssigem Jodkalium aber nicht. Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich sehr leicht: das fast vollständig ionisierte Jodkalium wurde durch Vermehrung der J'- und der K-Ionen in seinem Ionisationsgrade fast garnicht beeinflusst, so daß eine neue Zufuhr von diesen Ionen praktisch unvermindert in Wirksamkeit treten konnte. Erst als die J'-Ionen die Cl'-Ionen an Zahl übertrafen, konnte der Ionisationsgrad des Eisensalzes so stark durch weitere J'-Ionen zurückgedrängt werden, daß der Reaktionsverlauf dadurch behindert wurde.

Ganz anders ist das nun aber beim Eisenchlorid. Dieses gehört zu den relativ schwach ionisierten Leitern, deshalb wird sein Ionisationsgrad sofort durch Zufuhr neuer, gleicher Ionen stark zurückgedrängt, wodurch natürlich die Jodabscheidung relativ vermindert wird. Da aber die Anzahl der Jodionen durch Zusatz von Eisenchlorid nicht nennenswert beeinflusst wird, so muß die Reaktion bei großem Eisenchloridüberschuß sich der Vollständigkeit mehr und mehr nähern. Es kommt hier außerdem noch dazu, daß Jod in fester Form zur Abscheidung gelangt, seine wirksame

<sup>1</sup> Von einer quantitativ weiter gehenden rechnerischen Verwertung der veröffentlichten Resultate glaubte ich aus naheliegenden Gründen Abstand nehmen zu müssen. Da die Analysen mit Störungen der untersuchten Systeme verbunden waren, mußten die Resultate mehr oder weniger getrübt erscheinen. Auch ist sehr zu bedauern, daß nicht einer der gegenwärtig doch so leicht zu handhabenden und so sicher funktionierenden Thermostaten zur Anwendung gelangte, wodurch die einzelnen Versuche und Versuchsreihen erst streng vergleichbar geworden wären.

Menge also verkleinert wird, wodurch sich das schließliche Gleichgewicht auch noch im Sinne der Jodabscheidung verschieben muß.

Sehr lehrreich sind die beiden folgenden Versuchsreihen, bei welchen an Stelle von Jodkalium Jodwasserstoff angewendet wurde. Die Anzahl der Jodionen wird hierdurch nicht verändert, da beide Leiter in so verdünnten Lösungen so gut wie vollständig gespalten sind, wohl aber wird durch die Wirkung der mit dem Jodwasserstoff in die Lösung gebrachten Wasserstoffionen die Hydrolyse zurückgedrängt und die Zahl der Ferriionen vergrößert:



Der Erfolg ist, wie nicht anders zu erwarten, eine bedeutende Förderung der Jodabscheidung, die relativ rasch vollständig wird, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Mol. Jodid auf 1 FeCl <sub>3</sub>	% Jod bei Anwendung von	
	KJ	HJ
1	57.5	63.2
1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	72.3	82.2
2	83.3	90.9
3	92.0	95.4
10	96.5	99.0
50	96.6	100.0

Umgekehrt muß durch Begünstigung der Hydrolyse des Eisenchlorids die Jodabscheidung wegen der geringeren Zahl von Ferriionen herabgedrückt werden. Dies ist auch in der That in außerordentlichem Grade der Fall, wie die Versuche zeigten, welche den Einfluß steigender Verdünnung zum Gegenstand hatten. Bei der Einwirkung molekularer Mengen von Jodkalium und Eisenchlorid auf einander wurden bei den hier angegebenen Verdünnungen die folgenden Jodmengen abgeschieden:

Normalität	% Jod	Normalität	% Jod
1 : 25	75.2	1 : 1000	28.1
1 : 50	68.5	1 : 1500	13.3
1 : 100	59.9	1 : 3000	5.4
1 : 200	50.6	1 : 4000	1.3
1 : 500	41.0		

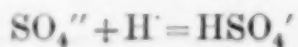
Wenn umgekehrt die Hydrolyse des Ferrisalzes durch Zufuhr von Wasserstoffsäuren zurückgedrängt wird, so macht sich eine bedeutende Beschleunigung des Prozesses bemerkbar. Bei der Einwirkung molekularer Mengen von Eisenchlorid und Jodkalium auf einander werden z. B. nach den angeführten Zeiten die folgenden Jodmengen in Freiheit gesetzt:

Stunden	% Jod abgeschieden	
	ohne HCl	mit 3HCl
1	37.6	47.8
6	51.0	58.2
41	59.8	66.2

Eine Steigerung der Temperatur läßt im allgemeinen eine Beschleunigung des Reaktionsverlaufes erwarten, jedoch ist hier zu berücksichtigen, daß auch die Hydrolyse von Ferrisalzen durch Temperatursteigerung begünstigt wird, was wieder der primären Beschleunigung entgegenarbeitet. Welcher der Faktoren der grössere ist, wird von näheren Umständen abhängen. Es hat sich ergeben, was auch zu erwarten war, daß bei  $\frac{1}{100}$ -n.-Lösungen der Einfluß der Hydrolyse überwiegt, verhindert man diese aber durch Zusatz entsprechender Mengen Salzsäure, so macht sich vorherrschend der beschleunigende Faktor geltend.

Die jetzt folgende Versuchsreihe behandelt die Reaktion zwischen Ferrisulfat und Jodkalium.

Da Schwefelsäure eine bedeutend schwächere Säure ist als Salzsäure, so war von vornherein zu erwarten, daß die Hydrolyse des Ferrisalzes hier eine noch weitergehende Bedeutung erreichen würde, als bei Anwendung von Eisenchlorid. Es ist das eine Folge davon, daß ein Teil der Wasserstoffionen der Reaktion entzogen wird, indem nach der Gleichung

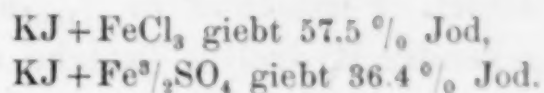


primäre Schwefelsäureionen gebildet werden. Hiermit in Übereinstimmung ist das Ergebnis G. WIEDEMANN's, daß eine 0.316fach normale Ferrisulfatlösung schon 24.4 % des Eisens als Hydroxyd enthält, während bei der Chloridlösung gleicher Konzentration nur  $7\frac{1}{2}$  % des Salzes zersetzt wird.

Wir finden dementsprechend auch, daß das Ferrisulfat in verdünnteren Lösungen hinsichtlich seiner Wirkung beträchtlich gegen

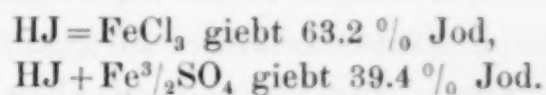


die äquivalente Menge Ferrichlorid zurückbleibt, indem nur etwa  $\frac{2}{3}$  der dort erreichten Jodmenge in Freiheit gesetzt wird:

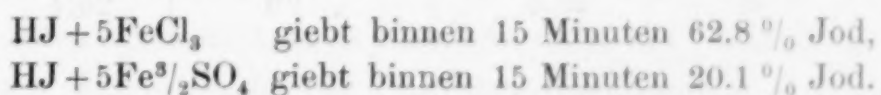


Bei bedeutendem Überschuss eines der Reagentien kommt naturgemäß der anfangs groÙe Einfluss der  $\text{SO}_4^{--}$ -Ionen zum Verschwinden, so daÙ mit beiden Ferrisalzen annähernd dieselben Endzustände erreicht werden.

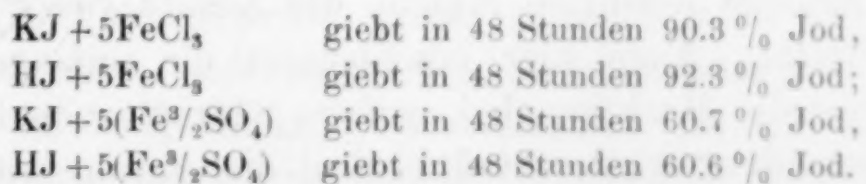
Relativ noch weniger jodabscheidend wirkt das Ferrisulfat im Vergleich zum Chlorid, wenn es nicht mit Jodkalium, sondern mit Jodwasserstoff in Reaktion gebracht wird:



Unter dem Einfluss der stärkeren Jodwasserstoffsäure wird die Schwefelsäure noch mehr in ihrer Ionisation zurückgedrängt, es verschwinden dadurch noch mehr Wasserstoffionen und die infolgedessen relativ noch weiter fortscheidende Hydrolyse setzt eine gröÙere Menge des Eisensalzes auÙer Wirksamkeit. Ganz besonders prägnant treten diese Verhältnisse hervor, wenn eine gröÙere Menge Ferrisulfat, z. B. 5 Mol. auf 1 Mol. Jodwasserstoff einwirken. Hier verschwinden die durch den Jodwasserstoff eingeführten Wasserstoffionen fast gänzlich, indem sie zur Bildung der primären Schwefelsäureionen  $\text{HSO}_4'$  verbraucht werden und eine Folge der dadurch begünstigten Hydrolyse ist es, daÙ das Sulfat anfangs noch nicht ein Drittel des Wirkungswertes hat, wie das Chlorid:



Während der Unterschied zwischen Jodkalium und Jodwasserstoff bei Anwendung von 5 Mol. Eisenchlorid noch deutlich auch bei weit vorgeschrittener Reaktion erhalten bleibt, ist er bei Anwendung der entsprechenden Menge Ferrisulfat schon vollständig verschwunden:



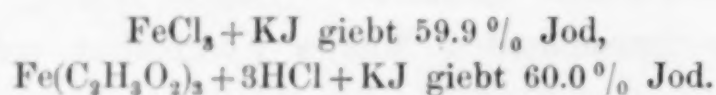
Ein noch bedeutend schwächeres Jodabscheidungsvermögen werden wir schliesslich von einem solchen Ferrisalz zu erwarten haben, welches eine Säure mit sehr geringer Ionisationstension ent-

hält. Eine solche ist z. B. die Essigsäure, welche in Lösungen von der hier in Frage kommenden Konzentration nur sehr wenige Wasserstoffionen bildet. Ferriacetat in  $\frac{1}{100}$ -n.-Lösung wird deshalb wegen sehr weit gehender Hydrolyse (welche schon durch die dunkle Farbe angedeutet ist) entweder gar keine oder doch nur verschwindend wenig Ferriionen enthalten, es kann deshalb auch kein Jod aus dem ionisierten in den atomistischen Zustand überführen. Dieser Schluss wird durch das Experiment vollkommen bestätigt.

Werden aber Wasserstoffionen zugeführt, z. B. durch Zusatz von Salzsäure, so beginnt die Jodabscheidung. Es ist hier jedoch wesentlich und sehr charakteristisch, daß ein größerer Überschuss von Salzsäure wieder verzögernd wirkt, indem die Wasserstoffionen die Ionisation des Jodwasserstoffes zurückdrängen, also die Zahl der Jodionen verringern, die Chlorionen aber der Ionenspaltung des Eisenchlorids hinderlich sind, also auch die Zahl der Ferriionen verkleinern. Diese Verhältnisse werden durch die folgenden Zahlen illustriert, welche angeben, wie viel Prozente Jod nach einstündiger Einwirkung von 1 Mol. Eisenchlorid auf 1 Mol. Jodkalium bei Gegenwart der eingetragenen Mengen Chlorwasserstoff in Freiheit gesetzt sind:

Mol. HCl	% Jod	Mol. HCl	% Jod
0	0.0	10	23.0
3	27.9	15	21.0
6	27.6	20	20.9
8	25.5	30	20.4

Die Gegenwart der Essigsäure an sich beeinflusst den Endzustand gar nicht, denn 1 Mol. Eisenchlorid wirkt genau so wie 1 Mol. Ferriacetat mit 3 Mol. Salzsäure:



Ganz analoge Resultate ergibt der Zusatz von Schwefelsäure zum Ferriacetat. Auch hier beschleunigt die anfangs zugesetzte Schwefelsäure die Reaktion, bei großem Säureüberschuss aber geht die Jodabscheidung wieder zurück, weil die Anzahl der wirksamen Ionen vermindert wird. Die nach 48stündiger Einwirkung von 1 Mol. Ferrisulfat auf 1 Mol. Jodkalium bei Gegenwart der eingezeichneten Äquivalente Schwefelsäure sind hier zusammengestellt:

Mol. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$	% Jod	Mol. $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$	% Jod
0	0.0	9	36.0
3	33.7	20	30.2
6	36.9	30	30.0

Zu beachten ist, daß hier das Maximum der Jodabscheidung erst nach Zusatz von mehr Säureäquivalenten erreicht wird, als bei Anwendung von Salzsäure, was natürlich wieder auf die Bildung der primären  $\text{HSO}_4'$ -Ionen zurückzuführen ist.

Die zahlreichen Versuche, über welche die letzte erst im Juni 1895 erschienene Mitteilung berichtet, betreffen den Einfluss, welchen das ursprünglich an Jod gebundene Metall auf die Jodabscheidung ausübt. Auch die hier erhaltenen Ergebnisse liessen sich sämtlich an der Hand der neueren Theorien vorhersagen. Die positiven, an der ausschlaggebenden Reaktion direkt gar nicht beteiligten Metallionen verraten im allgemeinen gar keinen Einfluss, jedoch zeichnet sich das Aluminiumjodid durch einen besonders grossen, das Cadmium-, Zink- und Ferrojodid durch besonders kleine Wirkungswerte aus. 1 Mol. Eisenchlorid schied aus je einem Äquivalent der nachfolgend angegebenen Jodide die darunter geschriebenen Jodmengen ab:

$\text{AlJ}_3$	$\text{CdJ}_2$	$\text{ZnJ}_2$	$\text{FeJ}_2$	Mittel der übrigen
67.6	60.3	61.4	59.1	64.8 %

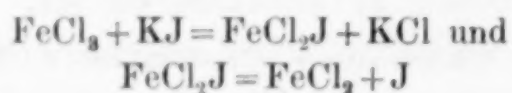
Die Ausnahmestellung der vier angeführten Salze liess sich vorhersagen; denn Aluminiumoxydsalze sind in wässriger Lösung, gerade so wie Eisenoxydsalze, nicht unbedeutend hydrolysiert, so daß sich die fördernde Wirkung der Wasserstoffionen bemerkbar macht. Jodzink und namentlich Jodcadmium bilden, wie wir durch HITTORF's Untersuchungen über die Überführungen wissen, relativ wenig Jodionen, indem sie zur Entstehung komplexer, jodhaltiger Atomgruppen Veranlassung geben, die bei selbst sehr weit gehender Verdünnung nur unvollständig wieder zerfallen. Die Verminderung der Jodionen aber muß notwendig eine Verringerung der Jodabscheidung zur Folge haben. Ist schliesslich das mit Eisenchlorid in Wechselwirkung gebrachte Jodmetall Eisenjodür, so führt letzteres der Lösung beträchtliche Mengen Ferroionen zu und diese müssen notwendig die nach der Gleichung





verlaufende Reaktion im Sinne von rechts nach links beschleunigen, die Jodabscheidung also behindern.

Ich habe nun alle wesentlichen, von SEUBERT und seinen Mitarbeitern durchgearbeiteten Versuchsreihen vom Standpunkte zeitgemäßer Auffassung aus beleuchtet, und es hat sich gezeigt, daß all die zahlreichen Beobachtungen mit der ARRHENIUS'schen Theorie und ihren Konsequenzen nicht nur im Einklange stehen, sondern im Lichte dieser Theorie überhaupt erst Zusammenhang gewinnen, verständlich und deshalb interessant werden. Der von den Autoren gegebenen und durch Formeln wie



ausgedrückten Erklärung der Vorgänge aber war durch die Errungenschaften der vorhergegangenen Jahre schon lange vor ihrer Aufstellung jeder Boden entzogen worden, sie steht dementsprechend auch der großen Mehrzahl der gemachten Beobachtungen ratlos gegenüber und geht gerade an den interessantesten achtlos vorbei.

*Marburg a. d. Lahn, Chemisches Institut, Juli 1895.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Oktober 1895.

# Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren.

Von

ARTHUR ROSENHEIM.

## II. Mitteilung.

Zur Kenntnis der Thonerde-, Chrom- und Eisenalkalioxalate.  
Die Überführungszahlen und die äquivalente Leitfähigkeit der  
„komplexen“ Oxalate.

Am Schlusse der I. Mitteilung,<sup>1</sup> in der die Einwirkung von Molybdänsäure, Wolframsäure und Vanadinsäure auf die Oxalsäure und ihre Alkalisalze behandelt ist, wurde darauf hingewiesen, daß nur solche Säuren mit einander reagieren, „deren Acidität eine so verschiedene ist, daß die eine im Verhältnis zur anderen die Rolle der Basis spielen kann. Daher ist es zu erklären, daß nur stärkere organische Säuren auf schwächere anorganische Säuren einwirken, daß Oxalsäure derartige Verbindungen eingeht, während Malonsäure, in der die stark saure Wirkung der benachbarten Carboxylgruppen durch eine dazwischen geschobene  $\text{CH}_2$ -Gruppe abgeschwächt ist, nicht dazu geeignet ist, daß  $\alpha$ -Oxysäuren, ein- und mehrbasische, auf anorganische Metallsäuren einwirken, während andere Oxysäuren, in denen eine entferntere Stellung der Hydroxylgruppe vom Carboxyl eine geringere Avidität bedingt, nicht reagieren.“ Umgekehrt mußte dann natürlich auch die Avidität des anorganischen Säurebestandteiles von einer für die Natur der entstehenden Verbindung ausschlaggebenden Bedeutung sein, und thatsächlich zeigt sich das auch in der ganz verschiedenen Wirkungsweise sonst nahe mit einander verwandter Oxyde. Antimonige Säure bildet zahlreiche komplexe Verbindungen mit Oxalaten und Tatraten, arsenige Säure reagiert mit beiden Verbindungen viel weniger leicht, und von der Antimonsäure und Arsensäure sind bislang noch keine Verbindungen mit diesen organischen Körpern erhalten worden. Ebenso tritt die Molybdänsäure zu den zahlreichen in der I. Mitteilung beschriebenen

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 4, 352—373.

Körperklassen mit Oxalaten zusammen, während nur eine Wolframsäure enthaltende Verbindungsreihe dargestellt werden konnte.

Um diesen Einfluss der verschiedenen Avidität, sonst in ihrem Verhalten sehr ähnlicher Oxyde, festzustellen, wurde zunächst die nachfolgende vergleichende Untersuchung der Alkalidoppeloxalate der Sesquioxyde des Aluminiums, Chroms und Eisens ausgeführt. Dafür, daß die hierüber entstehenden Körper wirklich „komplex“ seien, wie wahrscheinlich auch die in der I. Mitteilung beschriebenen, sprachen schon verschiedene physikalisch-chemische Untersuchungen,<sup>1</sup> auf die weiterhin noch eingehend zurückzukommen sein wird. Überhaupt scheint die Fähigkeit, komplexe Verbindungen zu bilden, sowohl komplexe Säuren wie komplexe Basen, hauptsächlich den Elementen zuzukommen, deren Oxyde auf der Grenzscheide zwischen Säuren und Basen stehen, als ob das dann hinzutretende basische oder saure Radikal in der einen oder anderen Richtung erst die Entscheidung bringe. Gerade die eben genannten Sesquioxyde waren daher für diese Untersuchung besonders geeignet, da sie bei aller Gleichheit in vielen Beziehungen, z. B. als Alaunbilder, doch in ihrer Avidität deutlich differenziert sind: Thonerde eine ausgesprochene Säure in den Aluminaten, sonst eine schwache Basis, Chromoxyd eine schwache Säure in den Chromoxydalkali- und Erdalkaliverbindungen, sonst eine wohlcharakterisierte, in den Chromammoniumverbindungen sogar eine starke Basis, Eisenoxyd eine sehr schwache Säure in einigen Alkaliverbindungen, sonst eine ausgesprochene Basis. Erhöhtes Interesse gewannen die Versuche besonders beim Chrom noch durch die Ergebnisse der schönen Arbeiten von RECOURA,<sup>2</sup> über Chromsulfate, dem es gelungen war, neben diesen sicherlich als Doppelsalze zu betrachtenden Körpern sehr ähnliche Verbindungen von fast gleicher Zusammensetzung, aber unzweifelhaft „komplexer“ Natur zu erhalten.

Weiterhin wurde die „Komplexität“ dieser und der in der I. Mitteilung beschriebenen Verbindungen nachgewiesen.

### I. Alkalithonerdeoxalate.

Experimentell bearbeitet von LUDWIG COHN.

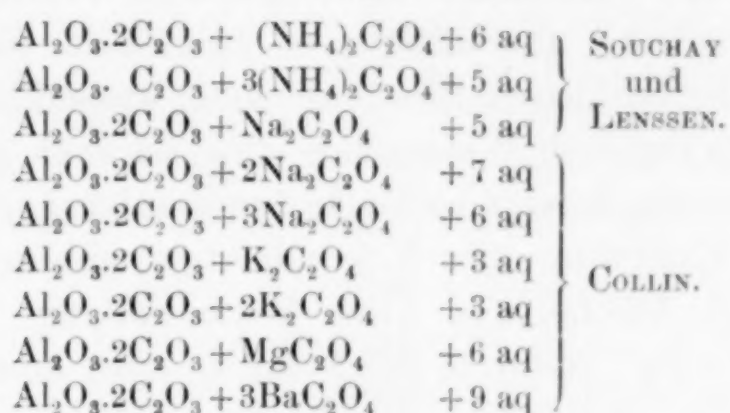
Die am wenigsten untersuchten Doppeloxalate der Sesquioxyde sind die der Thonerde. Soweit ermittelt werden konnte, liegen über

<sup>1</sup> KISTIAKOWSKI, *Zeitschr. phys. Chem.* 6, 97.

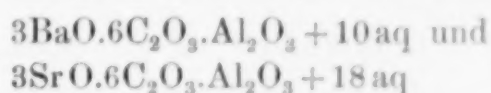
<sup>2</sup> *Ann. Chim. Phys.* [7] 4.



sie nur zwei sehr alte wissenschaftliche Publikationen vor, von denen die eine und hauptsächlich überhaupt ganz verschollen ist, so daß zuverlässige Angaben eigentlich ganz fehlen. SOUCHAY und LENSSSEN<sup>1</sup> haben bei ihren Untersuchungen der oxalsauren Salze einige Thonerdeverbindungen dargestellt und beschrieben, und aus einer Arbeit von COLLIN sind die Formeln einer Reihe von Salzen durch ein Referat von P. CLEVE<sup>2</sup> in die Litteratur übergegangen und haben dort weitere Verbreitung erfahren,<sup>3</sup> ohne daß über Darstellungsweise, Konstitution und Verhalten der teilweise recht merkwürdig zusammengesetzten Verbindungen etwas bekannt wäre.<sup>4</sup> Es sind für diese bisher beschriebenen Körper folgende Formeln angegeben:



Außerdem sind einige Versuche zu technischen Zwecken, zur Verwendung der Verbindungen als Farbenbeizen, angestellt, wie aus MUSPRATT's Technologie,<sup>5</sup> jedoch ohne weitere Quellenangabe, hervorgeht. Darnach soll beim Vermischen von neutralem oxalsauren Ammon mit Lösungen von Thonerdesalzen ein unlöslicher Niederschlag von oxalsaurer Thonerde entstehen und beim Absättigen von Oxalsäurelösungen mit Thonerdehydrat die Lösung eines nicht kristallisierbaren sauren Salzes entstehen aus der durch Umsetzung mit Chlorbaryum bzw. Chlorstrontium nadelförmige Krystalle von



erhalten wurden.

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* 102, 103, 105.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 3, 315.

<sup>3</sup> Vergl. z. B. BEILSTEIN, *Handb. d. org. Chem.* (3. Aufl.) 1, 642.

<sup>4</sup> Das Referat in den Berichten entstammt, wie ich der gütigen Mitteilung von Prof. CLEVE verdanke, einer Dissertation: AUG. ZACH. COLLIN, *Om nagra lesjordssalter*. Akademische Abhandlung. Lund 1858. Die Dissertation ist nicht mehr zu beschaffen und die Abhandlung ist sonst nicht im Druck erschienen.

<sup>5</sup> 3. Auflage 5, 615.

Da es sich bei den vorliegenden Versuchen nur darum handelte, die Avidität der Thonerde mit denen der anderen Sesquioxyde zu vergleichen und die dabei eventuell entstehenden komplexen Verbindungen mit sehr schwach sauren anorganischen Bestandteilen den in der I. Mitteilung beschriebenen stärkere Säuren enthaltenden gegenüberzustellen, so waren hier nur die Reaktionen zu studieren, die bei der Absättigung der Lösungen der Oxalsäure und ihrer Alkalisalze mit reiner Thonerde bzw. Thonerdehydrat auftraten.

**1. Thonerdeoxalsäure.** Wurde eine Lösung von ganz reiner Oxalsäure in einer Platinschale mit reinem, in Wasser aufgeschlammten Thonerdehydrat<sup>1</sup> abgesättigt, so resultierte nach dem Abfiltrieren der überschüssigen Thonerde eine wasserklare Lösung, die beim Einengen auf dem Wasserbade eine schwach gelbe Farbe annahm. Die Lösung konnte weder in verdünnter noch in syrupösem Zustande im Exsiccator zur Krystallisation gebracht werden und ergab auch mit Alkohol und Äther keine Fällung. In einer Kältemischung von  $-15^{\circ}$  erstarrte der Syrup zu einer homogenen weissen, blättrigen Masse, die jedoch sowohl beim Absaugen bei  $-5^{\circ}$  wie auf einen Thonteller gebracht, wieder schmolz. Konnte deshalb hieraus kein krystallisiertes Produkt gewonnen werden, so bewies doch dieses Verhalten, daß hier ein homogener Körper vorliege und daß keine überschüssige ungebundene Oxalsäure mehr in der Lösung vorhanden war. Beweisend hierfür war auch das Verhalten beim Kochen mit Vanadinsäurehydrat,<sup>2</sup> das ohne jede Einwirkung blieb, während bei Zusatz der geringsten Menge freier Oxalsäure zur Lösung infolge der Reduktion der Vanadinsäure intensive Blaufärbung auftrat. Da ein fester krystallisierter Körper nicht erhalten

<sup>1</sup> Zur Darstellung des reinen Thonerdehydrats wurde folgendes Verfahren als das zweckmässigste erprobt:  $\frac{1}{2}$  Kilo Thonerdeammoniakalaun (größere Mengen auf einmal zu verarbeiten, bringt mancherlei Nachteile mit sich) wurde in siedendem Wasser gelöst und unter Erhitzen auf dem Wasserbade mit soviel Ätznatron versetzt, daß der Thonerdeniederschlag sich gerade löste. Aus dieser Lösung wurde durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  das Thonerdehydrat als ein sich schnell absetzender Niederschlag gefällt, der durch wiederholtes Dekantieren sich gut auswaschen liefs. Das Thonerdehydrat wurde in Wasser suspendiert aufbewahrt und war, wie zahlreiche Analysen bewiesen, absolut rein, während alle auf andere Weise, z. B. durch Fällung mit  $\text{NH}_3$ , erhaltenen Präparate weder von Alkali noch von Säuren vollständig zu befreien waren.

<sup>2</sup> Vergl. I. Mitteilung *Diese Zeitschr.* 4, 359.

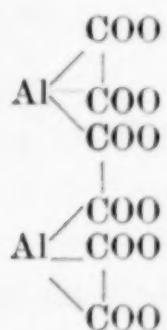
werden konnte, so wurde in einem verdünnten Teile der Lösung das Molekularverhältnis von Thonerde zu Oxalsäure bestimmt.<sup>1</sup>

10 ccm ergaben 0.1049 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
 10 ccm ergaben 0.1045 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  
 10 ccm ergaben 0.2163 g  $\text{C}_2\text{O}_3$ ,  
 10 ccm ergaben 0.2163 g  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

Die Durchschnittswerte führen zu dem Molekularverhältnis:

$\text{Al}_2\text{O}_3$	:	$\text{C}_2\text{O}_3$
0.1047		0.2163
102		72
102		305
1		3

so daß hierbei unzweifelhaft eine Verbindung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3$  entsteht. Dieselbe wäre als das neutrale Aluminiumsalz der Oxalsäure anzusprechen und würde demgemäß die Strukturformel



haben, wenn nicht das Verhalten der Lösung bei verschiedenen Reaktionen bewiese, daß hier kein einfaches Salz, sondern eine offenbar „komplexe“ Verbindung<sup>2</sup> vorläge, da in ihr teilweise die Gegenwart der Komponenten „verdeckt“ ist.

Gegen Indikatoren zeigt die Lösung deutliche saure Reaktion, beim Kochen mit Ammoniak wird zwar Thonerde ausgefällt, aber trotz anhaltenden Siedens nicht quantitativ. Vielmehr bleibt ein bedeutender Teil derselben, anscheinend etwa die Hälfte, — verschiedene quantitative Bestimmungen ergaben keine ganz konstante Werte, da sich, wie sich später zeigte, auch das dabei gebildete komplexe Ammoniumsalz beim weiteren Sieden etwas zersetzte —

<sup>1</sup>  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde durch Eindampfen eines gemessenen Volumens im gewogenen Porzellantiegel, Verglühen der Oxalsäure auf dem Gebläse unter Zusatz von Salpetersäure bestimmt. Der Oxalsäuregehalt wurde durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  Norm.-Permanganat ermittelt.

<sup>2</sup> OSTWALD, *Zur Dissoziationstheorie der Elektrolyte.* (Zeitschr. physik. Chem. 3, 596.)



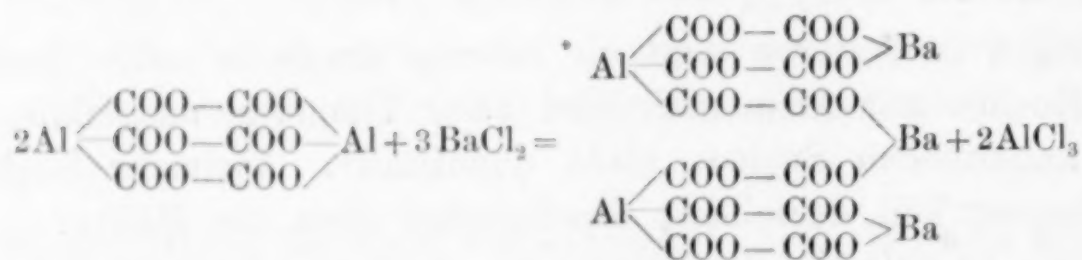
in Lösung. Durch die Chloride der Metalle werden aus der Lösung keine Erdoxalate ausgefällt, sondern es bilden sich wohlcharakterisierte thonerdehaltige Verbindungen. Von diesen wurde das Barytsalz näher untersucht. Wurde eine verdünnte Lösung des Thonerdeoxalats mit einem Überschusse von verdünnter Chlorbaryumlösung versetzt, so blieb das Gemisch erst einige Zeit klar, dann begann eine reichliche Ausscheidung verfilzter, seidenglänzender Nadeln, die auf Thon getrocknet und, da bei Umkrystallisierungsversuchen stets teilweise Zersetzung eintrat, direkt zur Analyse verwendet wurden.

Dieselbe ergab die Zusammensetzung:  $3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3 + 6\text{aq}$ .

0.7429 g Substanz ergaben 0.4675 g  $\text{BaSO}_4 = 41.32\%$  BaO  
 0.7429 g „ „ 0.0706 g  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 9.51\%$   $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 0.3351 g „ „ 0.1317 g  $\text{C}_2\text{O}_3 = 39.60\%$   $\text{C}_2\text{O}_3$

	Berechnet:	Erhalten:
$3\text{BaO} = 459$	41.59 %	41.32 %
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$	9.26 %	9.51 %
$6\text{C}_2\text{O}_3 = 432$	39.24 %	39.60 %
$6\text{H}_2\text{O} = 108$	9.91 %	9.91 % (Differenz).
1101		

Weitere Anschüsse der Mutterlauge brachten dasselbe Produkt. Es war also beim Behandeln des in Lösung vorhandenen Körpers  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3$  mit anderen Salzen die Hälfte der Thonerde durch eine Basis ersetzt worden, während die andere Hälfte unverändert mit der Säure in die Verbindung einging. Der Reaktionsverlauf:



spricht dafür, daß die bei der Sättigung von Oxalsäure mit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  erhaltene Lösung ein Thonerdesalz einer komplexen Thonerdeoxalsäure  $\text{Al} \equiv (\text{COO}-\text{COOH})_3$  enthält, und diese Annahme entspricht auch dem oben erwähnten Verhalten der Lösung gegen Ammoniak, wobei nur ein Teil der Thonerde nachweisbar ist, während ein anderer durch Ammoniak unfällbar, mithin „komplex“ gebunden ist.

Die komplexe Säure selbst in festem Zustande zu erhalten, gelang jedoch nicht. Wurde eine gewogene Menge Oxalsäure mit

Thonerde abgesättigt und dann zur konzentrierten Lösung eine zweite ebenso große Menge Oxalsäure zugesetzt, so schied sich die letztere beim Einengen quantitativ ab und es hinterblieb stets nur ein Syrup, der das Verhältnis  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3$  ergab. Leitfähigkeitsbestimmungen werden vielleicht darüber Aufschluss bringen, ob wenigstens in Lösung der Komplex  $\text{Al} \equiv (\text{COO} - \text{COOH})_3$  beständig ist.

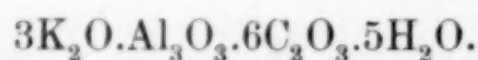
**2. Alkalithonerdeoxalate 3 : 1 : 6.** Wurde eine Lösung von saurem oxalsauren Kali mit überschüssigem Thonerdehydrat in der Siedehitze abgesättigt — neutrale Oxalate lösten, wie zu erwarten war, keine Thonerde auf —, so schied das klare Filtrat beim Einengen auf dem Wasserbade sowohl, wie im Vakuum über Schwefelsäure Flocken von Thonerde ab, dann aber krystallisierte wasserklare, oft centimeterlange prismatische Krystalle aus, die allerdings meist einige Thonerdeflocken einschlossen. Wurde zu der mit Thonerde abgesättigten Oxalatlösung nach dem Filtrieren ein kleiner Überschuss von saurem Oxalat zugesetzt, so schied sich beim Einengen keine Thonerde mehr aus. Die zuletzt zugesetzte Oxalatmenge krystallisierte aus der noch leidlich verdünnten Lauge zuerst unverändert aus und dann schieden sich bei allen folgenden Anschüssen die oben erwähnten großen prismatischen Krystalle in vollständiger Reinheit ab; dieselben konnten durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser noch weiter gereinigt werden. Der Körper gab die meisten Reaktionen der Thonerde, nur wurde dieselbe nicht quantitativ durch Ammoniak in der Siedehitze gefällt. Calciumchlorid fällte kein Calciumoxalat, sondern einen thonerdehaltigen Körper aus. Ganz analoge krystallisierende Verbindung wurde durch Einwirkung von Thonerdehydrat auf Lösungen von Natrium- bzw. Ammoniumbioxalat erhalten.

Die Analysen<sup>1</sup> der Salze führten zu folgenden Resultaten:

<sup>1</sup> Zur Analyse des Kali- und Natronsalzes wurden gewogene Mengen im Platintiegel bis zur Zersetzung der Oxalsäure schwach geglüht, der Rückstand mit Salzsäure und Wasser gelöst und die Thonerde mit Ammoniak gefällt, das Alkali im Filtrat als schwefelsaures Alkali bestimmt. Im Ammoniaksalze wurde die Thonerde durch einfaches Verglühen im Platintiegel unter Zusatz von Salpetersäure zur Oxydation der zeitweise auftretenden Kohle, Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge und Überführung in das Platindoppelsalz bestimmt. Der Oxalsäuregehalt wurde durch Titration mit Permanganat ermittelt.

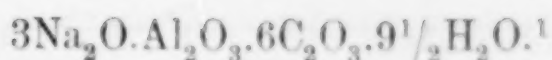
Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel
1. Kalisalz			
0.9775	0.1091 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.16 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.17
0.5155	0.0569 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.28 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1.1747	0.1304 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.10 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.9775	0.5620 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31.05 K <sub>2</sub> O	31.01
0.5155	0.2967 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	31.09 K <sub>2</sub> O	
1.1747	0.6720 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30.09 K <sub>2</sub> O	
0.2210	0.1048 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.42 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.40
0.1888	0.0896 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.44 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.1800	0.0852 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.31 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
2. Natronsalz			
0.6325	0.0723 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.43 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.47
1.1908	0.1375 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.54 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1.2495	0.1431 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.45 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1.6325	0.3030 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20.91 Na <sub>2</sub> O	20.75
1.1908	0.5682 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20.83 Na <sub>2</sub> O	
1.2495	0.5870 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20.51 Na <sub>2</sub> O	
0.2134	0.1039 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48.70 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48.72
0.2150	0.1048 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48.73 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
3. Ammoniumsalz			
0.5872	0.0773 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.16 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.17
0.5751	0.0761 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.18 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.4970	0.0655 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.17 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.4860	0.3592 Pt	19.65 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	19.66
0.4681	0.3487 Pt	19.85 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	
0.7775	0.5690 Pt	19.51 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	
0.1170	0.0638 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.52 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.51
0.2816	0.1534 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.47 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.2215	0.1208 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.53 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

Die erhaltenen Resultate führen zu folgenden Formeln:

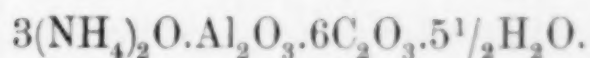


	Berechnet:	Erhalten im Mittel:
3K <sub>2</sub> O = 282	31.11 %	31.01 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 102	11.26 „	11.17 „
6C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 432	47.68 „	47.40 „
5H <sub>2</sub> O = 90	9.94 „	10.42 „ (Differenz)



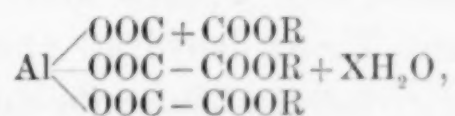


	Berechnet:	Erhalten im Mittel:
$3\text{Na}_2\text{O} = 186$	20.88 %	20.75 %
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$	11.44 „	11.47 „
$6\text{C}_2\text{O}_3 = 432$	48.48 „	48.72 „
$9\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 171$	19.20 „	19.06 „ (Differenz).
891		



	Berechnet:	Erhalten im Mittel:
$3(\text{NH}_4)_2\text{O} = 156$	19.77 %	19.66 %
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$	12.93 „	13.17 „
$6\text{C}_2\text{O}_3 = 432$	54.78 „	54.51 „
$5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 99$	12.55 „	12.65 „ (Differenz).
789		

Die erhaltenen Körper sind die neutralen Alkalisalze der oben beschriebenen freien Thonerdeoxalsäure und entsprechen ganz dem aus dieser durch Chlorbaryum erhaltenen Barytsalze. Sie wurden demgemäß auch erhalten, wenn eine mit Thonerde abgesättigte Oxalsäurelösung mit Alkalichloriden umgesetzt wurde. War mithin ihre Konstitution



so konnten sie nur Krystallwasser und kein Konstitutionswasser enthalten, was sich auch beim Kalisalze bestätigte. Von diesem verloren bei 80—90°

$$\begin{aligned} 0.6880 \text{ g } 0.0883 \text{ g } \text{H}_2\text{O} &= 10.16 \% \quad \text{Theor. Gehalt } 9.94 \% \\ 0.7650 \text{ g } 0.0774 \text{ g } \text{H}_2\text{O} &= 10.12 \% \end{aligned}$$

Sämtliche Hydroxylgruppen der Thonerde sind also durch Oxalatreste ersetzt, das Salz hat mithin die Konstitution eines neutralen Oxalates und Vanadinsäurehydrat, wurde daher nicht reduziert, sondern beim Kochen mit gelber Farbe gelöst.

<sup>1</sup> Zur Aufstellung von Formeln mit Bruchteilen von Krystallwassermolekülen ist man, trotzdem sie mit der Molekulartheorie nicht in Einklang zu bringen ist, berechtigt, da man nach dem gegenwärtigen Stand der Frage annehmen muß, daß der Krystallwassergehalt eine Eigenschaft des Krystalles ist, mithin in diesem auf eine gerade Zahl von Molekülen eine ungerade Anzahl von Wassermolekülen kommen und infolgedessen das einfache durch die Analyse zum Ausdruck gebrachte chemische Molekül Bruchteile von Wassermolekülen enthalten kann.

3. **Alkalithonerdeoxalate**  $2\frac{1}{2}$ . 1 : 5. Das Verhalten der beim Absättigen von sauren Oxalaten mit Thonerde erhaltenen Laugen beim Einengen, die Abscheidung von Thonerdehydrat, liefs darauf schliessen, dafs in ihnen ursprünglich die Komponenten in einem anderen Verhältnis enthalten sein mufsten, als es nachher in den im vorigen Abschnitt beschriebenen Körpern zum Ausdruck kamen. Um dies festzustellen, wurde eine solche mit Thonerde in der Siedehitze abgesättigte Lösung von Ammoniumbioxalat<sup>1</sup> unmittelbar nach dem Abfiltrieren der Thonerde stark verdünnt und dann in aliquoten Mengen die einzelnen Bestandteile bestimmt. Je 25 ccm einer solchen Lösung ergaben im Mittel aus je drei Bestimmungen:

	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	0.0504 g	0.0392 g	0.1357 g
Molekulargewicht:	52	102	72
Molekularquotienten:	969	384	1954
Verhältnis:	2.53	1	5.09

In der Lösung waren also die Komponenten im Verhältnis:  $2\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{C}_2\text{O}_3$  vorhanden, ein Resultat, das durch die folgenden Versuche, bei denen es gelang, die entsprechenden Kali- und Natronsalze in festem Zustande zu isolieren, bestätigt wurde.

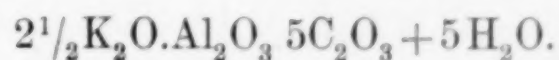
20 g saures oxalsaures Kali wurden unter sehr starkem Sieden in einer Platinschale mit Thonerdehydrat abgesättigt, die Lösung bei Gegenwart der überschüssigen Thonerde durch Sieden auf freier Flamme möglichst stark eingengt, schnell durch ein Heifswassertrichter filtriert und unverzüglich auf offener Flamme bis zur Bildung einer Krystallhaut eingengt. Beim Erkalten schieden sich sofort reichliche Mengen rhombischer Säulen ab, die schnell von der Mutterlauge abgesaugt und zwischen Filtrierpapier getrocknet wurden. Unter dem Mikroskope zeigte sich, dafs der Körper vollständig homogen war. Da er nicht unzersetzt umkrystallisiert werden konnte, wurden verschiedene Darstellungen analysiert.

Ebenso wurde mit dem Natronsalze gearbeitet und hierbei ein in derben, körnigen, offenbar rhombischen Krystallen sich ausscheidender Körper erhalten. Die Salze verwitterten schnell und wurden deshalb unverzüglich zur Analyse abgewogen. Dieselbe hatte folgende Ergebnisse:

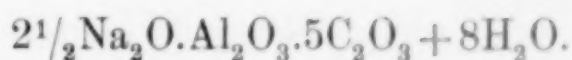
<sup>1</sup> In der Lösung des Ammoniumsalzes konnte diese Bestimmung am bequemsten und sichersten ausgeführt werden, weil einerseits alle Bestandteile neben einander bestimmt werden konnten, andererseits der Thonerdegehalt durch einfaches Eindampfen und Verglühen ermittelt werden konnte.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel
1. Kalisalz			
0.7830	0.1006 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.71 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.77
0.6780	0.0865 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.75 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.5375	0.0644 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.84 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.7830	0.4269 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	29.50 K <sub>2</sub> O	29.79
0.6780	0.3755 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	29.91 K <sub>2</sub> O	
0.5375	0.2970 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	28.87 K <sub>2</sub> O	
0.1410	0.0644 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.67 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.79
0.2290	0.1050 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.84 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.2290	0.1048 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.76 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
2. Natronsalz			
0.8215	0.1085 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.20 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.22
0.5627	0.0738 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.11 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.6470	0.0865 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.35 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.8215	0.3850 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20.46 Na <sub>2</sub> O	20.29
0.5627	0.2605 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20.21 Na <sub>2</sub> O	
0.6470	0.2970 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20.04 Na <sub>2</sub> O	
0.0953	0.0448 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46.99 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.03
0.2135	0.1006 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.07 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.1883	0.0887 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.12 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

Hieraus berechnen sich folgende Formeln:



	Berechnet:	Erhalten im Mittel:
2½K <sub>2</sub> O = 235	29.86 %	29.79 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 102	12.95 „	12.77 „
5C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 360	45.74 „	45.79 „
5H <sub>2</sub> O = 90	11.45 „	11.60 „
787		



	Berechnet:	Erhalten im Mittel:
2½Na <sub>2</sub> O = 155	20.36 %	20.29 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 102	13.40 „	13.22 „
5C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 360	47.30 „	47.03 „
8H <sub>2</sub> O = 144	18.94 „	19.46 „ (Differenz)
761		

Ein diesen Verbindungen entsprechendes Ammoniumsalz konnte nicht erhalten werden. Es löste zwar, wie schon oben gezeigt, auch



Ammoniumbioxalat Thonerde in dem zur Bildung dieser Verbindungen erforderlichen Verhältnis auf, beim Einengen jedoch entwich Ammoniak und es wurden stets nur Krystalle des Salzes  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  erhalten.

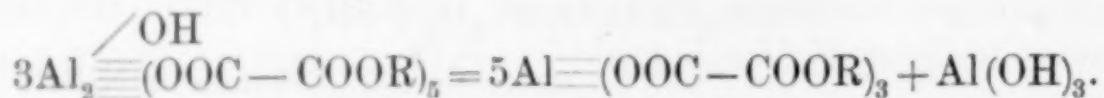
Es liegen in diesen Verbindungen offenbar basische Doppeloxalate der Thonerde vor und kann demnach ihre Konstitution nur ganz eindeutig erklärt werden, indem man annimmt, daß fünf Hydroxylgruppen des Moleküls  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  mit sauren Oxalaten reagieren, während die sechste unbesetzt bleibt. Es müssen dem-

nach die Verbindungen  $\text{Al}_2 \begin{smallmatrix} \diagup \text{OH} \\ \equiv \end{smallmatrix} (\text{OOC}-\text{COOR})_5 \cdot \frac{1}{2}$  Molekül Konstitutionswasser enthalten, und wirklich konnte das durch einige beim Kalisalz ausgeführte Bestimmungen bestätigt werden.

Temperatur	Wasserverlust in Prozenten				Wasserverlust <sup>1</sup> in Molekülen
	I.	II.	III.	Mittel	
80°	9.84	9.91	9.82	9.89	4.32
90—100°	10.35	10.45	10.31	10.37	4.53
100—110°	10.40	10.45	10.39	10.41	4.54
110—120°	konstant				
130°	12.34	12.12	13.09 <sup>2</sup>		

Das Salz hielt thatsächlich  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser fester gebunden zurück.

Mit dieser Auffassungsweise stimmen auch die Reaktionen der Verbindungen überein. Vanadinsäurehydrat wird mit gelber Farbe gelöst, ein Zeichen, daß keine freie Carboxylgruppe vorhanden ist, Indikatoren zeigen eine neutrale Reaktion an, die Chloride der Erdmetalle fällen krystallinische Thonerdeoxalate aus. Beim Lösen in Wasser zersetzen sich die Verbindungen unter Abgabe von Thonerde nach der Gleichung



Deswegen können die Körper nur dann erhalten werden, wenn die Laugen bei Gegenwart eines großen Überschusses von Thonerde schnell konzentriert werden, während bei jeder anderen Arbeitsweise die Salze  $3\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3$  gewonnen werden.

<sup>1</sup> Angewandt I. 0.6860 g, II. 0.5528 g, III. 1.0270 g.

<sup>2</sup> Salze bei 130° schon teilweise zersetzt. Beim Übergießen mit HCl schwache  $\text{CO}_2$  entwickelt.

Von besonderem Interesse sind diese Körper deshalb, weil sie offenbar dafür sprechen, daß in konz. Lösungen das Thonerdehydrat nicht als  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , sondern in der Form von  $[\text{Al}(\text{OH})_3]_2$  in Reaktion tritt. Die Dreiwertigkeit des Aluminiums dürfte nun zwar durch eine Reihe neuerer Arbeiten<sup>1</sup> als erwiesen betrachtet werden, nichts destoweniger sprechen andere Versuche dafür, daß die Moleküle der Aluminiumverbindungen sich leicht polymerisieren, daß z. B. die Dampfdichte des Aluminiumchlorids<sup>2</sup> bei 200—432° der Formel  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  entspricht, während bei höherer Temperatur Werte erhalten wurden, die zu der Formel  $\text{AlCl}_3$  führten. Die obigen Resultate scheinen nun auch dafür zu sprechen, daß in konz. Lösung wenigstens ein Doppelmolekül  $[\text{Al}(\text{OH})_3]_2$  bestehen kann, welches dann in verdünnter Lösung allerdings schnell zerfällt.

**4. Alkalithonerdeoxalate 2 : 1 : 4.** In den im vorigen Abschnitte beschriebenen Verbindungen war an das Doppelmolekül Aluminium eine freie Hydroxylgruppe gebunden und es lag daher nahe, zu untersuchen, ob diese die sauren Eigenschaften des Aluminiumhydroxyds in Alkalialuminaten, die in diesem Falle noch durch die angelagerten Oxalatreste verstärkt sein konnten, zum Ausdruck bringe, und ob sie demgemäß durch Basis zersetzbar sei. Analogien für derartige Bildungen liegen in den durch Einwirkung von Alkalikarbonaten auf Thonerdesalze entstehenden Aluminiumalkalikarbonaten<sup>3</sup> vor, z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{CO}_2$ , für die manche Forscher die Konstitution  $\text{KO} - \text{Al} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{CO}$  annehmen.<sup>4</sup> Komplexe Verbindungen, die an beiden Säureradikalen offenbar Alkali gebunden enthalten, sind auch schon längst bekannt, so sei hier nur an die in der I. Mitteilung beschriebenen Oxalvanadate<sup>5</sup> erinnert.

Zu einer siedenden konz. Lösung einer gewogenen Menge von Kaliumbioxalat, die mit Thonerde abgesättigt und dann schnell filtriert war, mithin auf  $5\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$  enthielt, wurde in kleinen Portionen unter starkem Umrühren soviel Ätzkali zugesetzt, daß

<sup>1</sup> NILSON und PETTERSON, *Zeitschr. physik. Chem.* 1, 459. NOYES und WLEITNEY, *Physik. Chem.*, 15, 694.

<sup>2</sup> FRIEDEL und CRAFTS, *Compt. rend.* 106, 1764.

<sup>3</sup> H. BLEY, *Journ. pr. Chem.* 39, 22.

<sup>4</sup> V. v. RICHTER, *Lehrb. d. anorg. Chem.* (7. Aufl.), S. 402.

<sup>5</sup> Diese *Zeitschr.* 4, 368.

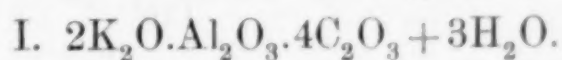
auf je 5 Molekülen angewandten Oxalats 1 Molekül Alkali kam. Bei vorsichtiger und langsamer Beigabe blieb die Lösung klar, während bei gleichzeitigem Zusatz der ganzen Alkalimenge auf einmal eine Ausscheidung von Thonerde auftrat, die nur sehr schwer wieder in Lösung zu bringen war. Schon beim Sieden schied sich aus der klaren Lösung ein mikrokrySTALLINISCHER weißer Niederschlag ab, der sich beim Abkühlen der Lösung wesentlich vermehrte. Die Mutterlauge wurde schnell abgesaugt und ergab beim weiteren Einengen, unter Abscheidung von Thonerde, das Salz 3:1:6. Das Salz selbst, beim Kalisalz rhombische Säulen, beim Natron kleine Plättchen, löste sich leicht in kaltem und warmem Wasser, zersetzte sich jedoch sofort unter Abscheidung von Thonerde, so daß, da an eine Umkrystallisation nicht zu denken war, die Verbindungen auf Thon getrocknet und dann direkt analysiert wurden. Zur Darstellung des Ammonsalzes wurde ganz ebenso wie beim Kali bzw. Natronsalz verfahren; doch schied sich hier beim Ammoniakzusatz stets etwas Thonerde ab, die beim weiteren Sieden nicht wieder in Lösung ging. Trotzdem wurde auch hier das den beiden vorigen Verbindungen entsprechende Ammonsalz erhalten, wenn auch in wesentlich schlechterer Ausbeute als dort. Die Analysen der Salze ergaben folgende Resultate:

Angewandte Substanz	Gefunden g	Prozente	Mittel
1. Kalisalz			
0.5610	0.0903 $\text{Al}_2\text{O}_3$	16.09 $\text{Al}_2\text{O}_3$	} 15.97
0.4888	0.0775 $\text{Al}_2\text{O}_3$	15.85 $\text{Al}_2\text{O}_3$	
0.5610	0.3058 $\text{K}_2\text{SO}_4$	29.46 $\text{K}_2\text{O}$	} 29.48
0.4888	0.2670 $\text{K}_2\text{SO}_4$	29.50 $\text{K}_2\text{O}$	
0.1250	0.0568 $\text{C}_2\text{O}_3$	45.42 $\text{C}_2\text{O}_3$	} 45.48
0.1130	0.0515 $\text{C}_2\text{O}_3$	45.52 $\text{C}_2\text{O}_3$	
0.1175	0.0534 $\text{C}_2\text{O}_3$	45.48 $\text{C}_2\text{O}_3$	
2. Natronsalz			
I. Darstellung			
0.6516	0.1045 $\text{Al}_2\text{O}_3$	16.04 $\text{Al}_2\text{O}_3$	} 16.11
0.8320	0.1330 $\text{Al}_2\text{O}_3$	16.18 $\text{Al}_2\text{O}_3$	
0.6516	0.3030 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	20.30 $\text{Na}_2\text{O}$	} 20.24
0.8220	0.3800 $\text{Na}_2\text{SO}_4$	20.18 $\text{Na}_2\text{O}$	
0.1615	0.0744 $\text{C}_2\text{O}_3$	46.04 $\text{C}_2\text{O}_3$	} 46.09
0.1740	0.0803 $\text{C}_2\text{O}_3$	46.13 $\text{C}_2\text{O}_3$	

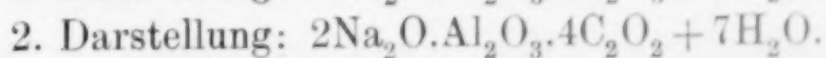
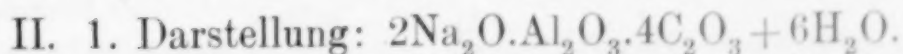


Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel
<b>Natronsalz</b>			
II. Darstellung			
0.4890	0.0780 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.95 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 15.90
0.4990	0.0791 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.85 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.4890	0.2200 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19.64 Na <sub>2</sub> O	} 19.52
0.4990	0.2218 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19.40 Na <sub>2</sub> O	
0.1156	0.0519 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.86 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 44.83
0.1085	0.0486 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.79 C <sub>2</sub> O	
<b>3. Ammonsalz</b>			
0.6330	0.1223 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.32 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 19.36
0.4730	0.0905 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.2720	0.1990 Pt	19.50 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	} 19.45
0.4681	0.3407 Pt	19.40 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	
0.1312	0.0708 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53.95 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 53.39
0.1325	0.0716 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.04 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

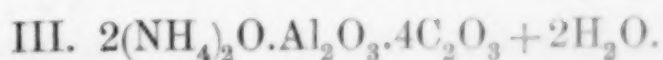
Die erhaltenen Werte führen zu folgenden Formeln:



	Berechnet:	Erhalten im Mittel:
2K <sub>2</sub> O = 188	29.74 %	29.48 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 102	16.13 „	15.97 „
4C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 288	45.56 „	45.48 „
3H <sub>2</sub> O = 54	8.50 „	9.07 „ Differenz.
632	100.00 %	



1. Darstellung.			2. Darstellung.		
	Berechnet:	Erhalten:		Berechnet:	Erhalten:
2Na <sub>2</sub> O = 124	19.93 %	20.24 %	2Na <sub>2</sub> O = 124	19.37 %	19.54 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 102	16.39 „	16.11 „	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 102	15.94 „	15.90 „
4C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 288	46.30 „	46.09 „	4C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 288	45.00 „	44.83 „
6H <sub>2</sub> O = 108	17.38 „	17.56 „	7H <sub>2</sub> O = 126	19.09 „	19.73 „
622			640		

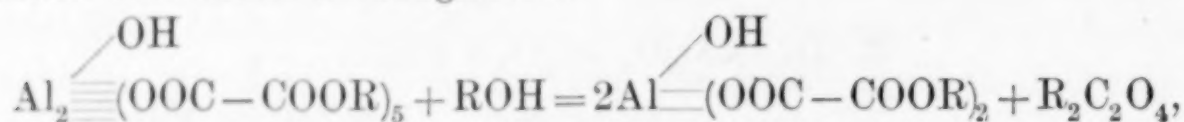


	Berechnet:	Erhalten:
2(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O = 104	19.62 %	19.45 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 102	19.24 „	19.36 „
4C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 288	54.34 „	53.99 „
2H <sub>2</sub> O = 36	6.80 „	7.20 „ Differenz.
530		

Die Reaktionen der vorliegenden Körper entsprachen ganz denen der früher beschriebenen Verbindungen; durch die Salze der Erdmetalle wurden thonerdehaltige Verbindungen ausgefällt, ein Zeichen für die Komplexität der Körper.

Die Einwirkung des Alkali auf die mit Thonerde gesättigte Oxalatlösung war aber anders verlaufen, als hierbei vorausgesetzt wurde. Das Alkali hatte sich nicht direkt an die „Säure“ Thonerde abgelagert, sondern hatte ihr der schwächeren Basis saure Reste entzogen unter Bildung einer stärker basischen Verbindung und von neutralem Alkalioxalat.<sup>1</sup> Diese Reaktion ist deswegen von Interesse, weil sie zeigt, daß, wenn auch die Thonerdeoxalsäure eine ganz einheitliche saure Gruppe darstellt, innerhalb dieser Gruppe selbst der eine Bestandteil, Thonerde, dem anderen, der Oxalsäure, gegenüber vollständig die Rolle einer Basis in gewöhnlichen Salzen spielt, eine Auffassungsweise, die sich wohl auf die meisten komplexen Verbindungen übertragen lassen wird.<sup>2</sup>

Die Konstitution der Verbindungen ergibt sich demnach sehr einfach aus ihrer Bildungsweise



und wurde dieselbe durch Konstitutionswasserbestimmungen am Kalisalz bestätigt, die für die Molekularformel einen Gehalt von 1 Mol. Konstitutionswasser ergaben.

Temperatur	Wasserverlust in Prozenten			Wasserverlust in Molek. <sup>3</sup>
	I.	II.	Mittel	
80°	3.73	3.70	3.72	1.30
90—100°	4.74	4.60	4.67	—
100—120°	4.78	4.74	4.67	—
120—130°	5.52	5.40	5.46	1.94
130° und höher	Das Salz zersetzt sich.			

Gesamtwassergehalt: 3 Mol.

Konstitutionswasser: 1 Mol.

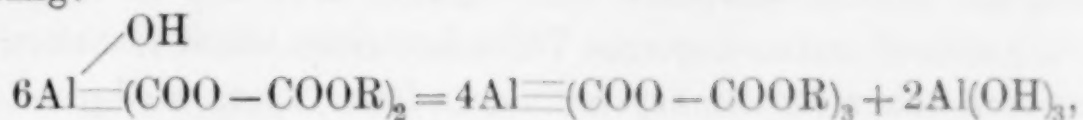
Die Salze sind ebenso wie die im vorigen Abschnitte beschriebenen basischen Verbindungen  $2\frac{1}{2} : 1 : 5$  sehr leicht in wässe-

<sup>1</sup> Dieses krystallisierte aus den letzten Mutterlaugen aus.

<sup>2</sup> Vergl. I. Mitteilung, *Diese Zeitschr.* 4, 370—371, und FRIEDHEIM, *Diese Zeitschr.* 6, 301.

<sup>3</sup> Angewandte Substanz I. 0.4556 g, II. 0.7160 g.

riger Lösung, unter Abscheidung von Thonerde, zersetzlich nach der Gleichung:



daher brachten auch bei der Darstellung die späteren Anschüsse nur diese Zersetzungsprodukte.

Waren nun bisher von den neutralen Thonerdeoxalaten  $\text{Al}\equiv(\text{OOC}-\text{COOR})_3$  aus durch Einwirkung überschüssiger Basis zwei Reihen basischer Salze erhalten, indem einmal durch die schwache Basis Thonerde aus zwei Molekülen ein Molekül saures Oxalat abgespalten wurde unter Bildung der Verbindung

$\text{Al}_2\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \end{array}(\text{OOC}-\text{COOR})_5$ , dann durch das stärkere Ätzalkali einem Molekül je ein Oxalatrest entzogen wurde unter Bildung von

$\text{Al}\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \end{array}(\text{OOC}-\text{COOR})_2$ , so verliefen alle weiteren Versuche, noch basischere Salze zu erhalten, resultatlos. Wurde zu einer Lösung, die das Verhältnis  $2\frac{1}{2} \text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{C}_2\text{O}_3$  enthielt, zwei oder drei Moleküle Ätzalkali zugesetzt, in der Hoffnung, Verbindungen des Typus

$\text{Al}_2\begin{array}{c} (\text{OH})_3 \\ \diagup \end{array}(\text{OOC}-\text{COOR})_3$  bzw.  $\text{Al}\begin{array}{c} (\text{OH})_2 \\ \diagup \end{array}\text{OOC}-\text{COOR}$  zu erhalten, so schied sich Thonerde ab und es bildeten stets die zuletzt beschriebenen Körper neben reichlichen Mengen neutraler Oxalate. Dasselbe Resultat wurde erhalten, sowie zu einer Lösung von Thonerde in Oxalsäure  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3$  drei oder mehr Moleküle Ätzalkali zugesetzt

wurden. Basischere Salze als die der Formel  $\text{Al}\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \end{array}(\text{OOC}-\text{COOR})_2$  entsprechenden sind nicht existenzfähig.

Dagegen gelang zu einer Reihe neuer Verbindungen zu gelangen, indem man den zuletzt beschriebenen Körpern Basis entzog.

Wurde eine gewogene Menge einer Verbindung  $\text{Al}\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \end{array}(\text{OOC}-\text{COOR})_2$  in möglichst wenig Wasser suspendiert und auf je ein Molekül des Salzes ein Molekül Salzsäure hinzugesetzt, so löste sich beim Erhitzen das Salz ohne Zersetzung auf und beim Einengen bildeten sich syrupöse Laugen aus, denen geringe Mengen Alkalichloride auskrystallisierten. Die Laugen selbst krystallisierten nicht ohne weiteres;



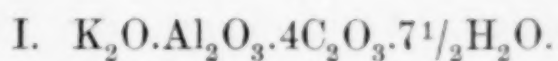
schieden jedoch auf einmal nach tagelangem Stehen oder bei eifrigem Rühren mit einem Glasstabe und starker Kühlung in einer Kältemischung schnell mikroskopische Täfelchen eines leicht löslichen Salzes ab, das sich unzersetzt umkrystallisieren liefs. Trotz wiederholter Umkrystallisation enthielten die auf diesem Wege gewonnenen Präparate stets noch Alkalichloride und wurde deswegen in der Voraussetzung, dafs hier Verbindungen der Zusammensetzung  $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4C_2O_3$  folgende synthetische Versuche angestellt.

**5. Alkalithonerdeoxalate 1 : 1 : 4.** Eine gewogene Menge reiner Oxalsäure wurde in Siedehitze mit Thonerdehydrat abgesättigt und zu dem Filtrat, das nunmehr beide Bestandteile im Verhältnis  $Al_2O_3 \cdot 3C_2O_3$  enthielt, wurde soviel neutrales Alkalioxalat in konz. Lösung zugefügt, dafs auf drei Moleküle angewandter Oxalsäure ein Molekül neutrales Oxalat kam. Die Lösungen wurden bis zur Syrupkonsistenz eingeeengt und ergaben beim ruhigen Stehen erst nach längerer Zeit beim Rühren mit dem Glasstabe ziemlich schnell eine reichliche Abscheidung mikrokrySTALLINISCHER Täfelchen, die abgesaugt, auf Thon getrocknet, und da sie unzersetzt löslich waren, durch Umkrystallisieren gereinigt wurden. Die Analysen der drei Alkalisalze, die äufserlich einen ganz gleichen Habitus hatten, führten zu folgenden Ergebnissen:

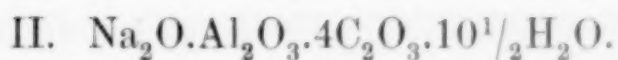
Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel
1. Kalisalz			
0.7545	0.1260 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.68 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.71
0.6171	0.1035 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.77 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.3690	0.0615 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.66 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.7545	0.2155 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15.41 K <sub>2</sub> O	15.28
0.6171	0.1735 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15.81 K <sub>2</sub> O	
0.3690	0.1042 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15.25 K <sub>2</sub> O	
0.1055	0.0496 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46.97 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46.89
0.1780	0.0834 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46.85 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
2. Natronsalz			
0.6615	0.1055 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.94 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.03
0.6880	0.1105 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.06 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.4470	0.0719 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.08 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.6615	0.1440 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9.50 Na <sub>2</sub> O	9.53
0.6880	0.1490 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9.47 Na <sub>2</sub> O	
0.4470	0.0960 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9.60 Na <sub>2</sub> O	
0.1090	0.0492 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.15 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.05
0.1720	0.0773 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.95 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel
<b>3. Ammonsalz</b>			
0.4860	0.0940 $\text{Al}_2\text{O}_3$	19.34 $\text{Al}_2\text{O}_3$	19.41
0.9410	0.1830 $\text{Al}_2\text{O}_3$	19.44 $\text{Al}_2\text{O}_3$	
0.7380	0.1436 $\text{Al}_2\text{O}_3$	19.45 $\text{Al}_2\text{O}_3$	
0.4610	0.1625 Pt	9.61 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$	9.72
0.3204	0.1184 Pt	9.85 $(\text{NH}_4)_2\text{O}$	
0.1317	0.0736 $\text{C}_2\text{O}_3$	53.73 $\text{C}_2\text{O}_3$	53.70
0.1020	0.0548 $\text{C}_2\text{O}_3$	53.70 $\text{C}_2\text{O}_3$	

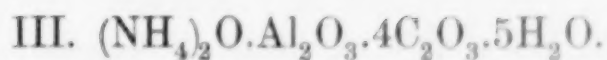
Hieraus ergeben sich die Formeln:



	Berechnet:	Erhalten im Mittel:
$\text{K}_2\text{O} = 94$	15.24 %	15.28 %
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$	16.54 „	16.71 „
$4\text{C}_2\text{O}_3 = 288$	46.66 „	46.89 „
$7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 135$	21.56 „	21.12 „ Differenz.
619		



	Berechnet:	Erhalten im Mittel:
$\text{Na}_2\text{O} = 62$	9.67 %	9.53 %
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$	15.92 „	16.03 „
$4\text{C}_2\text{O}_3 = 288$	44.93 „	45.05 „
$10\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 189$	29.58 „	29.38 „ Differenz.
641		

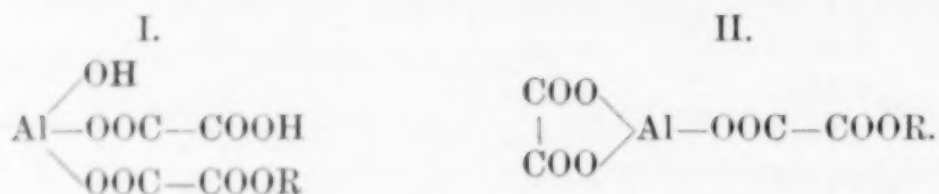


	Berechnet:	Erhalten im Mittel:
$(\text{NH}_4)_2\text{O} = 52$	9.77 %	9.72 %
$\text{Al}_2\text{O}_3 = 102$	19.17 „	19.41 „
$4\text{C}_2\text{O}_3 = 288$	54.13 „	53.70 „
$5\text{H}_2\text{O} = 90$	16.93 „	17.15 „ Differenz.
542		

Die Lösungen der erhaltenen Verbindungen reagierten gegen Indikatoren schwach sauer, durch Ammoniak wird aus ihnen nur ein Teil der Thonerde ausgefällt, Erdalkalichloride geben schön kry-

stallisierende Thonerdeoxalate,<sup>1</sup> und Vanadinsäurehydrat wirkt selbst bei anhaltendem Kochen garnicht ein.

Der molekularen Zusammensetzung nach sind die vorliegenden Salze vollständige Analoga der Alaune, ihren Reaktionen nach komplexe Verbindungen. Für ihre Konstitution sind nur zwei Strukturformeln möglich:



Der ersteren Formel nach wären die Körper die sauren Salze der im vorigen Abschnitt beschriebenen Salze  $2\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3$  und wären somit basische Verbindungen des Thonerdehydrats, da eine Hydroxylgruppe derselben unbesetzt ist; ferner enthielten sie dann eine ungesättigte Karboxylgruppe. Dieses Nebeneinanderbestehen einer unbesetzten Karboxylgruppe neben der Hydroxylgruppe der Thonerde hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich. Gegen die Konstitution spricht ferner das Verhalten des Salzes gegen Vanadinsäurehydrat, das sonst durch freie Karboxylgruppen schnell reduziert wird. Diese Erwägungen führen zur Annahme der zweiten Konstitutionsformel, die den geforderten Bedingungen vollständig entspricht. Darnach dürften die Salze kein Konstitutionswasser enthalten, während die erste Konstitution für die Molekularformel 2 Molekül Konstitutionswasser verlangt.

Die Konstitutionswasserbestimmungen beim Kali- und Natronsalz ergaben nun:

Temperatur	Wasserverlust in Prozenten				Wasserverlust in Molekülen
	I.	II.	III.	Mittel	
1. $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3 + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}.$ <sup>2</sup>					
90—100°	3.76	3.90	3.82	3.83	1.4
100—120°	15.69	16.20	15.98	15.99	5.5
130°	22.12	23.42	22.67	—	Salz zersetzt

Konstitutionswasser: 2 Moleküle.

<sup>1</sup> Das Baryumsalz prachtvolle lange verfilzte Nadeln.

<sup>2</sup> Angewandt: I. 0.3026 g, II. 0.5627 g, III. 1.032 g. Theoretisch: 21.56 %  $\text{H}_2\text{O}$ . 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O} = 2.87\%$ .

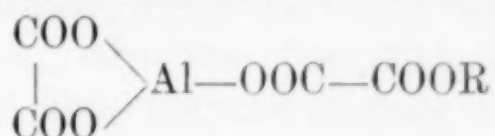


Temperatur	Wasserlust in Prozenten				Wasserverlust in Molekülen
	I.	II.	III.	Mittel	
2. $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3 + 10\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . <sup>1</sup>					
80°	9.47	13.18	10.67	—	—
100°	23.97	23.60	23.72	23.76	8.45
110°	24.10	23.98	24.02	24.03	8.52
120°	25.40	26.30	25.94	25.88	9.20
130°	27.54	27.77	27.68	27.66	9.70
140—150°	Salz zersetzt			31—32 <sup>2</sup>	—

Konstitutionswasser: 0.80 Moleküle.

Die Resultate beim Kalisalz würden scharf für die erste Konstitutionsformel sprechen, die beim Natronsalz stimmen auch damit nicht überein, doch dürften wohl auch hier die bei 110° erhaltenen Werte, die auch einen Gehalt von 2 Molekül Konstitutionswasser auf die Molekularformel ergeben, als die richtigen zu betrachten sein, da schon bei geringer Zersetzung des Oxalates, die, wie das Kalisalz beweist, bei 120—130° leicht eintreten kann, wesentliche Schwankungen auftreten.

Da aber die meisten Gründe für die Formel



sprechen, so muß hier diese Frage vorläufig noch als unentschieden betrachtet werden. Die Messung der äquivalenten Leitfähigkeit wird, wie weiterhin man zeigt, die definitive Entscheidung bringen.

Durch Absättigung von Oxalsäure und Oxalaten mit Thonerdehydrat sind also folgende Verbindungsreihen<sup>3</sup> erhalten:

Molekularformel:	Konstitution:
1) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3$	$\text{Al} = (\text{OOC} - \text{COO})_3 = \text{Al}$
2) $3\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3$	$\text{Al} = (\text{OOC} - \text{COOR})_3$
3) $2\frac{1}{2}\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{C}_2\text{O}_3$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{Al}_2 = (\text{OOC} - \text{COOR})_5 \end{array}$
4) $2\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{Al} = (\text{OOC} - \text{COOR})_2 \end{array}$
5) $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3$	$\begin{array}{c} \text{COO} \\   \\ \text{COO} \end{array} \rangle \text{Al} - \text{OOC} - \text{COOR}$

<sup>1</sup> Angewandt: I. 0.4660 g, II. 0.6220 g, III. 1.2345 g. Theoretisch: 29.58 %  $\text{H}_2\text{O}$ . 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O} = 2.82$  %.

<sup>2</sup> Die Zersetzung beruhte hier wie beim Kalisalz in Übergang der Oxalate in Karbonate und wurde noch durch Titration mit Permanganat nachgewiesen.

<sup>3</sup> Von den erhaltenen Salzen sind in der Litteratur bisher nur angegeben  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 7\text{aq}$ , von COLLIN dargestellt, und  $2\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{aq}$ .

Sämtliche Körper erwiesen sich ihren Reaktionen nach als Salze komplexer Thonerdeoxalsäuren, und handelte es sich nun darum, dieselben mit ähnlichen Verbindungen analoger Oxyde zu vergleichen.

## II. Alkalichromoxalate.

Im Gegensatz zu den im vorigen Abschnitte behandelten Thonerdeverbindungen sind die entsprechenden Chromoxalate schon seit langer Zeit von den verschiedensten Forschern eingehend untersucht, zumal das abweichende Verhalten des Chromoxyds in den verschiedenen Verbindungsformen dieser Körper schon frühzeitig die Aufmerksamkeit erregte.

Zuerst entdeckte GREGORY im Jahre 1837, bei Einwirkung von überschüssiger Oxalsäure und Kaliumbioxalat auf Kaliumbichromat, ein blaues „Doppelsalz“ von oxalsaurem Chromoxyd und oxalsaurem Kali. Auf die eigentümliche Natur dieses Salzes, das bei der Zusammensetzung  $3K_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 6C_2O_3 + 6H_2O$  nicht mehr die Reaktionen der Oxalsäure zeigte, und z. B. mit Chlorcalcium eine in schönen grünlich-blauen Nadeln krystallisierende, Kalk, Chromoxyd und Oxalsäure enthaltende Verbindung lieferte, wies MALAGUTI<sup>1</sup> hin, der es zuerst als „komplex“ auffasste. RAMMELSBERG<sup>2</sup> erhielt das Kalisalz, sowie die analoge Natrium- und Ammoniumverbindung durch Absättigung der sauren Alkalioxalate mit frisch gefälltem Chromhydroxyd, und ebenso beschäftigten sich SCHABUS<sup>3</sup> und LOSCHMIDT<sup>4</sup> mit diesen Körpern. Umsetzungsprodukte der Alkalisalze mit Erdchloriden stellten REES RECCE,<sup>5</sup> CLARKE und KEBLER<sup>6</sup> und CLARKE<sup>7</sup> dar, wobei teils schön krystallisierende Alkalierdalkalidoppelsalze, teils reine Erdalkaliverbindungen erhalten wurden. Mit dem optischen Verhalten der Verbindung, die teils in festem Zustand, teils in wässerigen Lösungen einen blau-roten bzw. grün-roten Pleochroismus zeigen, beschäftigte sich zuerst HAIDINGER,<sup>8</sup> HARTLEY,<sup>9</sup> sowie neuerdings UL. LAPRAIK,<sup>10</sup> der ihre Absorptionsspektren untersuchte.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* **16**, 456.

<sup>2</sup> *Jahresb. d. Chem.* (1854), 387; (1855), 463.

<sup>3</sup> *Jahresb. d. Chem.* (1854), 392.

<sup>4</sup> *Jahresber.* (1865), 374.

<sup>5</sup> *Compt. rend.* **21**, 1116.

<sup>6</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 36.

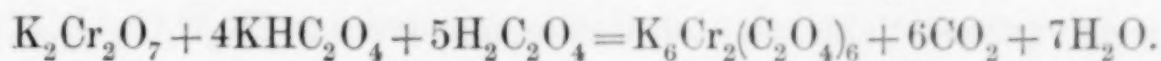
<sup>7</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14**, 1640.

<sup>8</sup> *Jahresber.* (1849), 120.

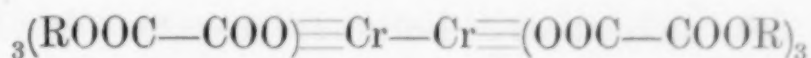
<sup>9</sup> *Jahresber.* (1873), 140.

<sup>10</sup> *Journ. pr. Chem.* **47**, 305.

Eine andere Reihe von Verbindungen stellte zuerst CROFTS<sup>1</sup> im Jahre 1842 dar. Durch Einwirkung eines nicht allzugroßen Überschusses von Oxalsäure auf Kaliumbichromat (7 Mol.  $C_2H_2O_4$  auf 1 Mol.  $K_2Cr_2O_7$ ), unter Ausschluss von Alkalioxalaten, erhielt er das in schönen purpurroten Krystallen sich ausscheidende Salz  $K_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3+12H_2O$ ; ein analoges Ammoniaksalz wurde von BERLIN erhalten. Diese Körperklasse wurde viel weniger genau untersucht wie die blauen Verbindungen, bis E. A. WERNER<sup>2</sup> eine zusammenfassende Untersuchung über beide Reihen der Chromoxalate ausstellte. WERNER erhielt die blaue Salze nach den Angaben von GREGORY durch die reduzierende Einwirkung von Oxalsäure und Bioxalat auf Alkalibichromat nach der Gleichung

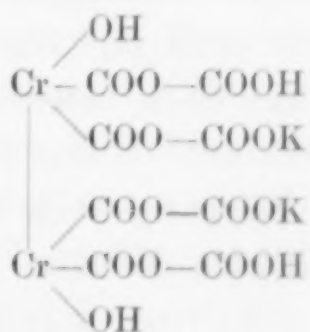


Er stellte verschiedene Doppelsalze dieser Reihe her, und daraus, daß er z. B. ein Salz  $K_5(NH_4)Cr_2(C_2O_4)_6+6H_2O$  erhielt, glaubte er folgern zu müssen, daß diese Körper sich nicht von einem einfachen Molekül  $Cr(OH)_3$ , sondern vom Doppelmolekül  $Cr_2(OH)_6$  mit vierwertigem Chrom ableiten. Im Anschluß an MALAGUTI drückte er demnach die komplexe Natur der Salze durch die Konstitutionsformel



aus. Die zu diesen Salzen gehörige freie Säure zu isolieren, gelang ihm nicht.

Die rote Salzreihe stellte WERNER nach den Vorschriften von CROFTS durch Einwirkung von 7 Mol. Oxalsäure von 1 Mol. Bichromat dar. Er fand für das Kaliumsalz die Zusammensetzung  $K_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3+10aq$ <sup>3</sup> und folgerte auch hier aus der Existenz eines Doppelsalzes  $K(NH_4)Cr_2(C_2O_4)_4+10aq$ , daß ein Doppelmolekül Chromhydroxyd zu Grunde liege und die Konstitution mithin



zu schreiben sei.

<sup>1</sup> *Phil. Mag.* **21**, 197. BERZELIUS, *Jahresber.* **23**, 335.

<sup>2</sup> *Journ. Chem. Soc.* **53**, 406 und 609.

<sup>3</sup> CROFTS gab 12 aq an.



Die Formel wurde auch durch Konstitutionswasserbestimmungen, die einen Gehalt von 2 Mol. Konstitutionswasser ergaben, bestätigt. Im Gegensatz zu den Salzen der blauen Reihe, die mit den Chloriden der Erden teils Doppelsalze, teils Erdalkalisalze ergaben, wurden hier keine Umsetzungsprodukte erhalten; vielmehr liefern diese Salze mit überschüssigen Erdchloriden stets Körper der blauen Reihe. Durch Zusatz von 2 Mol. neutralen Alkalioxalaten zu einem Molekül der roten Salze wurden nach der Gleichung



die Salze der blauen Reihe erhalten. Durch Zusatz von 2 Mol. Ätzkali zum roten Kalisalz und Fällung mit Alkohol wurde endlich noch ein grünes Salz von der Zusammensetzung  $2K_2O.Cr_2O_3.4C_2O_3 + H_2O$  dargestellt. — Ein Übergang von der blauen in die rote Reihe wurde nicht bewerkstelligt.

So gründlich diese Untersuchung von WERNER auch ist, so giebt sie doch vermöge der angewandten, rein empirischen Darstellungsmethoden der verschiedenen Reihen keinen Aufschluß über den Mechanismus der Reaktion bei der Bildung der Chromoxalate. Die Komplexität der blauen Reihe ist von KISTIAKOWSKI<sup>1</sup> durch Bestimmung des molekularen Leitungsvermögen des Kalium- und Silbersalzes nachgewiesen. Über die Beziehungen der roten Reihe aber zu der ersteren ist noch fast garnichts bekannt und doch scheinen gerade hier sehr merkwürdige Verhältnisse vorzuliegen, wofür neben dem schon oben angegebenen verschiedenen Verhalten der Reihen auch die Schwierigkeit der Überführung beider in einander spricht. H. TRAUBE<sup>2</sup> weist in seiner interessanten Untersuchung über atomare und molekulare Lösungsvolumen nach, daß den verschieden gefärbten Chromsalzen, z. B. dem violetten und grünen Chromsulfat, „polystere“ Chromoxyde zu Grunde liegen, eine Anschauungsweise, die sich auch auf die Chromoxalate ausdehnen läßt. Erhöhtes Interesse hat noch neuerdings die Frage durch die Arbeiten von RECOURA<sup>3</sup> erhalten. Dieser hat aus Chromsulfat teils durch Erhitzen des festen Körpers, teils durch Erwärmen der Lösung ohne und mit berechneten Mengen Schwefelsäure eine ganze Reihe von Chromsulfaten erhalten, deren unzweifelhaft komplexe

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **6**, 100.

<sup>2</sup> *Diese Zeitschr.* **8**, 12—76.

<sup>3</sup> *Bull. Soc. Chim.* [3] **7**, 200—205. *Compt. rend.* **114**, 477—479; **116**, 1367—1370, 1171, 37—40, 101—103. *Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 1—34.

Natur im Gegensatz zu der des gewöhnlichen Chromsulfats und Chromalauns, schon darin hervortritt, daß in ihnen weder die Schwefelsäure noch das Chromoxyd durch die üblichen Reaktionen nachweisbar ist, und daß sie teilweise merkwürdige Salze mit Basen bilden. Ein Teil dieser Körper, es seien hier zunächst nur die freien Säuren  $(\text{Cr}_2.4\text{SO}_4)\text{H}_2$ ,  $(\text{Cr}_2.5\text{SO}_4)\text{H}_4$ ,  $(\text{Cr}_2.6\text{SO}_4)\text{H}_6$ ,<sup>1</sup> zeigen unverkennbare Analogie mit den im vorigen Abschnitte beschriebenen Aluminiumoxalaten und weiterhin mit den Chromoxalaten, worauf späterhin noch eingehend zurückzukommen sein wird. Auch hier sind die Verschiedenheiten der Reaktionen nach Ansicht von RECOURA teilweise auf die Verschiedenheit der zu Grunde liegenden Chromhydroxyde zurückzuführen.

Da es bei den Aluminiumoxalaten gelungen war, alle Verbindungsreihen auf analoge Weise darzustellen und die verschiedenen Reihen in einander überzuführen, so war zu erwarten, daß bei gleicher Arbeitsweise beim Chromhydroxyd dasselbe erreicht werden, und daß dadurch Aufschluß über die Bildungsweise der scheinbar so verschiedenen Körperklassen gewonnen werden könnte. Es waren hier, da ja eine große Reihe von Salzen schon bekannt war, nicht stets alle Alkaliverbindungen zu untersuchen, wie bei den noch ganz unbekannten Aluminiumoxalaten, sondern lediglich die Darstellungsweise der einzelnen Reihen zu ermitteln.

Bevor mit den synthetischen Versuchen begonnen werden konnte, handelte es sich hier darum, eine geeignete absolut zuverlässige analytische Methode für die Chromoxalate zu ermitteln. E. A. WERNER,<sup>2</sup> bestimmte die Oxalsäure in diesen Verbindungen, indem er dieselben durch Kochen mit Ätznatron zersetzte, den Niederschlag, den er für reines, höchstens etwas alkalihaltiges Chromhydroxyd ansprach, abfiltrierte und im Filtrat, nach Ansäuern mit Schwefelsäure, die Oxalsäure durch Permanganat titrierte. Zur Chrom- und Alkalibestimmung in den Salzen zerstörte er die Oxalsäure durch Glühen abgewogener Mengen im Platintiegel,<sup>3</sup> nahm den Glührückstand, der aus Monochromat und Chromoxyd bestand, mit salzsäurehaltigem Wasser auf, reduzierte die saure Lösung durch Kochen mit etwas Alkohol, und bestimmte das Chrom durch Fäl-

<sup>1</sup> *Ann. Chim. Phys.* [7] 4, 21.

<sup>2</sup> l. c.

<sup>3</sup> In den Chromoxalaten wird durch Ammoniak kein Chromhydroxyd gefällt. Das Chrom ist erst in der üblichen Weise nachweisbar, wenn die Oxalsäure zerstört ist.



lung mit Ammoniak, das Alkali im Filtrat durch Eindampfen mit Schwefelsäure als Sulfat. Beim Nachprüfen dieser Analysenmethode ergaben sich so zahlreiche Fehlerquellen, daß es beinahe unbegreiflich erscheint, wie WERNER mit ihnen zu so exakten Resultaten gelangen konnte. 1. Der beim Kochen mit Ätznatron sich ausscheidende Niederschlag enthält auch nach langem Auswaschen wesentliche Mengen Oxalsäure, wie durch Behandlungen desselben mit Chromsäure und Schwefelsäure und Aufsaugen der Dämpfe in Barytwasser, wobei eine reichliche Ausscheidung von kohlensaurem Baryt auftrat, nachgewiesen werden konnte. Sucht man diesen Oxalsäuregehalt durch anhaltendes Auswaschen oder durch längeres Kochen mit Ätzalkali zu eliminieren, so gehen wesentliche Mengen von Chromoxyd, offenbar als Kolloid, ins Filtrat, wie schon aus einer grünlichen Fluorescenz desselben ersichtlich wird. Die erste Fehlerquelle ergibt bei der Titration naturgemäß einen Verlust an Oxalsäure, die zweite dagegen zu hohe Werte, da das kolloidale Chromoxyd offenbar von Permanganat oxydiert wird. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in manchen Fällen beide Fehler sich annähernd ausgleichen, doch wäre dies immer nur auf Zufälligkeiten zurückzuführen. 2. Das beim Glühen der Salze im Platintiegel neben Alkalichromat erhaltene Chromoxyd konnte trotz anhaltenden Kochens mit Salzsäure nicht in Lösung gebracht werden. Wurde es nun vom löslichen Teile abfiltriert und zusammen mit dem aus dem reduzierten Chromat durch Ammoniak gefällten Chromhydroxyd bestimmt, so wurden, da das geglühte Chromoxyd ganz wesentliche Alkalimengen gebunden hielt, sowohl fehlerhafte Werte für den Chromgehalt wie für den Alkaligehalt erhalten.

Es wurden demgemäß bei den vorliegenden Untersuchungen folgende analytische Methoden angewendet. Zur Oxalsäurebestimmung wurden gewogene Mengen der Salze im FINKENER'schen Kohlensäurebestimmungsapparat mit einer verdünnten Chromsäure — Schwefelsäure erhitzt, die Kohlensäure im gewogenen Kaliapparat aufgefangen und aus ihrer Menge der Oxalsäuregehalt berechnet. Zur Chromoxyd- und Alkalibestimmung wurde eine gewogene Menge der Salze im Platintiegel mit chemisch reinem Quecksilberoxyd<sup>1</sup> gemengt, und mit diesem als Oxydationsmittel dienenden Körper zu-

<sup>1</sup> Das Quecksilberoxyd wurde aus reinstem Quecksilberoxydnitrat durch Fällung mit reiner Natronlauge und häufigem Dekantieren erhalten. 10 g hinterließen beim Verglühen im Platintiegel keinen wägbaren Rückstand.



nächst langsam erhitzt. War die ganze Masse zusammengesintert, so wurde durch starkes Erhitzen auf dem Sechsbrenner alles Quecksilber vertrieben, die im Tiegel verbleibende Schmelze, die je nach dem Verhältnis des Alkali zum Chromoxydgehalt aus Monochromat und Bichromat bestand, in Wasser gelöst und wie gewöhnliches Chromat analysiert. Bei einigen Salzen führte aber auch diese Methode nicht zum Ziel, da sie so viel Chrom im Verhältnis zum Alkali enthielten, daß trotz des Quecksilberoxyds sich neben Chromat unlösliches Chromoxyd bildete. In diesem Falle wurden die Salze im offenen Tiegel mit chemisch reinem, durch vielfaches Auswaschen mit Wasser von allen Spuren Alkali befreiten Calciumoxyd geglüht, bis das Produkt die gleichmäßig gelbe Farbe der Monochromate angenommen hatte. Der Tiegelinhalt wurde mit ganz verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak fast vollständig neutralisiert und mit einem Überschuß von neutralem Ammoniumkarbonat versetzt. Nach zwölfstündigem Stehen hatte sich der Kalk als krystallinisches Karbonat zu Boden gesetzt; er wurde abfiltriert, mit verdünnter Ammoniumkarbonatlösung ausgewaschen und im Filtrat in üblicher Weise Chromoxyd und Alkali bestimmt.

**1. Chromoxalsäure.** Wurde eine siedende Lösung von Oxalsäure in einer Platinschale mit frisch gefälltem Chromhydroxyd<sup>1</sup> abgesättigt, so löste sie bedeutende Mengen des Körpers auf und nahm dabei eine tief blaurote Färbung an. Die vom Überschuß des Chromhydroxydes abfiltrierte Lauge liefs sich ohne Zersetzung auf dem Wasserbade einengen, ergab aber sowohl hierbei wie beim Stehen im Exsiccator einen nicht krystallisierenden Syrup, der in Alkohol und Äther vollständig löslich war. Es lagen also hier Verhältnisse vor, die den beim Aluminium gewonnenen Ergebnissen vollständig entsprachen. Die „Komplexität“ des in Lösung vorhandenen Körpers trat auch hier in den Reaktionen hervor, da weder die Oxalsäure noch das Chromhydroxyd in der üblichen Weise nachweisbar war. Erdchloride ergaben keine Fällung, sondern erst nach längerem Stehen die Ausscheidung schön krystallisierender chromhaltiger Salze;

<sup>1</sup> Das Chromhydroxyd wurde aus Ammoniumbichromat nach Reduktion mit Alkohol und Salzsäure mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde durch wochenlanges Dekantieren und wiederholtes Ausbeuteln gereinigt und dann in Wasser suspendiert aufbewahrt. Wiederholte Analysen ergaben einen Ammoniakgehalt von 0.1—0.45% und einen nicht wägbaren Chlorgehalt. Ganz chemisch rein konnte das Präparat nicht erhalten werden.

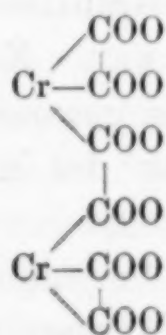
Ammoniak fällte kein Chromhydroxyd, sondern bewirkte nur eine rote, alsbald ins grüne übergehende Färbung. Nur durch anhaltendes Kochen mit einem grossen Überschusse von Ätzkali oder Ätznatron wurde die Verbindung unter Ausscheidung eines voluminösen grünen Niederschlages zersetzt. Da also auch hier kein krystallisierender Körper erhalten werden konnte, so wurde das Verhältnis, in welchem sich Chrom zur Oxalsäure in der Lösung befand, bestimmt, indem in einem aliquoten Teile Oxalsäure, wie oben angegeben, zu Kohlensäure oxydiert wurde und das Chromoxyd durch Eindampfen eines zweiten Teiles im gewogenen Tiegel und Verglühen der vorhandenen Oxalsäure bestimmt wurde.

25 ccm einer Lösung	ergaben	0.2506 g $\text{Cr}_2\text{O}_3$
25 ccm       "       "       "		0.2502 g $\text{Cr}_2\text{O}_3$
25 ccm       "       "       "		0.3552 g $\text{Cr}_2\text{O}_3$
25 ccm       "       "       "		0.3559 g $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Die Durchschnittswerte führen zu dem Molekularverhältnis:

$\text{Cr}_2\text{O}_3$	:	$\text{C}_2\text{O}_3$
0.2504		0.3556
153		72
16.3		49.4
1		3.03

Dieses Resultat entspricht vollständig den beim Thonerdeoxalat erhaltenen Ergebnis und ist mithin auch hier in der Lösung die Existenz einer komplexen Chromoxydoxalsäureverbindung<sup>1</sup> von der Zusammensetzung



anzunehmen, deren Komplexität in den schon oben angegeben qualitativen Reaktionen hervortritt. Zum Unterschied von der ent-

<sup>1</sup> Auch GRAHAM (*Untersuchungen*, S. 376) und E. A. WERNER (*Journ. Chem. Soc.* 53, 406) konnten nie ein krystallisiertes Chromoxalat erhalten. LAPRAIK dagegen (*Journ. pr. Chem.* 47, 310) will einmal ein „halbkrySTALLINISCHES“ Salz  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dargestellt haben.

sprechenden Thonerdeverbindung wird hier durch Ammoniak überhaupt keine Chromhydroxyd gefällt, während beim Thonerdeoxalat die Thonerde wenigstens teilweise ausfällt. Die Umsetzung der Lösung mit Erdchloriden dagegen ergab ganz dieselben Resultate wie beim Thonerdeoxalat. Die durch Zusatz von Chlorbaryumlösung erhaltene, in hellgrünen, rötlich fluorescierenden Nadeln krystallisierende Verbindung, konnte durch Baryumbestimmungen leicht als das von E. A. WERNER beschriebene Salz  $3\text{BaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  identifiziert werden.

Berechnet für  $3\text{BaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ :

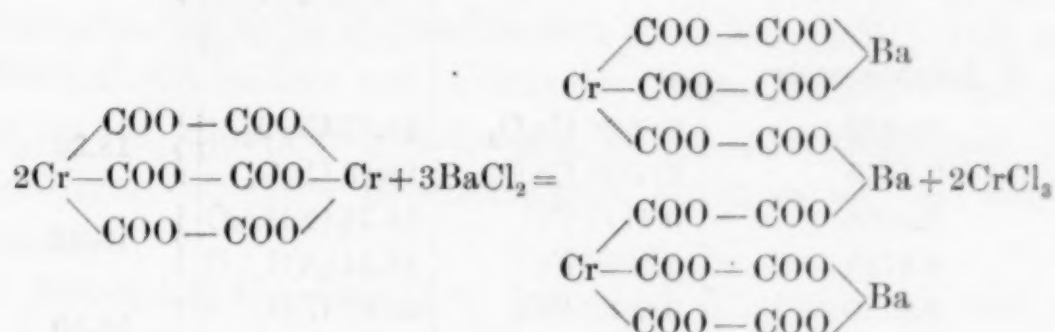
BaO 38.63 %

Erhalten:

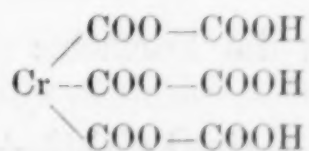
38.40 %

38.52 %

Mithin geht auch hier die Umsetzung im Sinne der Gleichung



vor sich und es liegt den Verbindungen eine freie Säure



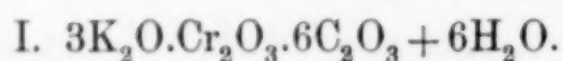
zu Grunde. Aber auch diese Säure ist offenbar an und für sich nicht existenzfähig, denn wurde die Lösung  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_4$  mit 3 Mol.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  versetzt, so schied sich immer zuerst beim Einengen Oxalsäure ab und es hinterblieb der Syrup von obiger Zusammensetzung.

**2. Chromoxalate. 3:1:6.** Die mit Chromoxydhydrat in der Siedehitze abgesättigten Lösungen von Alkalibioxalaten hatten eine tief blaugrüne, fast schwarze Färbung und schieden beim Einengen etwas Chromoxyd ab. Bei starker Konzentration wurden schön krystallisierende Salze von blauer bis blauroter Farbe, und zwar beim Kalium monokline Säulen, beim Natrium Tafeln und beim Ammonium Blättchen desselben Krystallsystems erhalten. Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

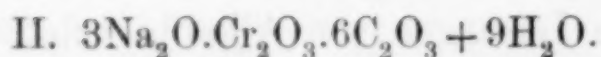


Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel
1. Kaliumsalz			
0.8588	0.1358 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.81 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.8588	0.4575 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	28.78 K <sub>2</sub> O	
0.2965	0.1613 CO <sub>2</sub>	44.51 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
2. Natriumsalz			
1.1128	0.1846 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.59 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 16.48
1.0315	0.1688 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.37 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1.1128	0.5038 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19.77 Na <sub>2</sub> O	} 19.80
1.0315	0.4030 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19.83 Na <sub>2</sub> O	
0.2513	0.1428 CO <sub>2</sub>	46.50 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 46.46
0.3014	0.1710 CO <sub>2</sub>	46.42 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
3. Ammoniumsalz			
0.5450	0.0996 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.27 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 18.30
0.4615	0.0846 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.33 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.5868	0.4117 Pt	18.71 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	} 18.52
0.4743	0.3280 Pt	18.44 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	
0.3450	0.2632 CO <sub>2</sub>	50.57 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 50.50
0.3249	0.2003 CO <sub>2</sub>	50.44 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

Hieraus ergeben sich die Formeln:



	Berechnet:	Erhalten im Mittel:	
3K <sub>2</sub> O = 282	28.92 %	28.78 %	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 153	15.69 „	15.81 „	
6C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 432	44.31 „	44.51 „	
6H <sub>2</sub> O = 108	11.08 „	10.90 „	Differenz.
975	100.00 %		



	Berechnet:	Erhalten im Mittel:	
3Na <sub>2</sub> O = 186	19.94 %	19.80 %	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 153	16.39 „	16.48 „	
6C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 432	46.30 „	46.46 „	
9H <sub>2</sub> O = 162	17.37 „	17.26 „	Differenz.
933			

### III. $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet:	Erhalten im Mittel:
$3(\text{NH}_4)_2\text{O} = 156$	18.38 %	18.52 %
$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 153$	18.02 „	18.30 „
$6\text{C}_2\text{O}_3 = 432$	50.88 „	50.50 „
$6\text{H}_2\text{O} = 108$	12.72 „	12.68 „ Differenz.
849		

Die erhaltenen Verbindungen stimmten in ihrer Zusammensetzung vollständig mit den von CROFTS<sup>1</sup> und später von E. A. WERNER auf umständlichere Weise aus Bichromaten, Bioxalaten und Oxalsäure dargestellten Salzen überein, und bestätigten ebenso die von RAMMELSBERG<sup>2</sup> auf demselben Wege erhaltenen Ergebnisse.

Die Ausscheidung von Chromoxyd aus der Mutterlauge dieser Verbindungen vor ihrer Krystallisation sprachen dafür, daß in ihnen das Molekularverhältnis von Chromoxyd zu Oxalsäure ein anderes sei als es in diesen Verbindungen selbst zum Ausdruck komme, und daß hier dieselben Erscheinungen vorlägen wie bei den Thonerdeoxalaten.

**3. Alkalichromoxalate.**  $2\frac{1}{2}:1:5$ . Die Analysen der mit Chromoxyd abgesättigten Alkalibioxalatlösungen, die verdünnt wurden, bevor die blauen Alkalichromoxalate auskrystallisierten, hatten folgende Ergebnisse:

#### I. Lösung von Kaliumbioxalat mit Chromoxyd abgesättigt:

100 ccm einer Lösung enthielten 0.9864 g  $\text{C}_2\text{O}_3$ .  
 100 ccm derselben Lösung enthielten 0.4124 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$$\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{C}_2\text{O}_3 = \frac{4124}{153} : \frac{9864}{72} = 27:137 = 1:5.07.$$

#### II. Lösung von Kaliumbioxalat mit Chromhydroxyd abgesättigt:

50 ccm enthielten 1.4560 g  $\text{C}_2\text{O}_3$ .  
 50 ccm enthielten 0.6330 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$$\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{C}_2\text{O}_3 = \frac{6330}{153} : \frac{14560}{72} = 41:202 = 1:4.92.$$

#### III. Lösung von Ammoniumbioxalat mit Chromhydroxyd abgesättigt:

50 ccm enthielten 0.6478 g  $\text{C}_2\text{O}_3$ .  
 50 ccm enthielten 0.2768 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$$\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{C}_2\text{O}_3 = \frac{2768}{153} : \frac{6478}{72} = 18.1:89.9 = 1:4.97.$$

<sup>1</sup> und <sup>2</sup> l. c.

Trotzdem, wie diese Resultate zeigen, in den Lösungen offenbar ebenso wie bei den Thonerdeoxalaten die Komponenten der Salze in dem Verhältnisse  $2\frac{1}{2}R_2O.Cr_2O_3.5C_2O_3$  enthalten sind, so gelang es hier doch nicht, wie bei den Thonerdeoxalaten, die entsprechenden festen Verbindungen mit Sicherheit zu isolieren. Wurde eine mit Chromhydroxyd abgesättigte Kaliumbioxalatlösung auf offener Flamme, nach der bei den entsprechenden Thonerdesalzen angegebenen Vorschrift, schnell eingeengt, so gelang es zwar ohne Abscheidung von Chromhydroxyd eine grüne syrupöse, nicht krystallisierende Lösung zu erhalten, die unzweifelhaft die gesuchte Verbindung enthielt, blieb diese Lösung jedoch nur kurze Zeit stehen, so zersetzte sie sich unter Abscheidung von Chromoxyd und es krystallisierte dann das im vorigen Abschnitte beschriebene blaue Salz aus. Einmal gelang es durch starkes Abkühlen des grünen Syrups in einer Kältemischung bis auf  $-20^0$  und gleichzeitiges Reiben mit einem Glasstabe ein Gemenge feiner grüner mikroskopischer Nadeln zu erhalten, die offenbar die gesuchte Verbindung darstellten, doch waren dieselben nicht vollständig von der anhaftenden syrupösen Mutterlauge zu befreien und lieferten, zumal sie nur in kleinen Mengen erhalten wurden, keine zuverlässigen Analysenresultate. Versuche mit Natrium- und Ammoniumbioxalat führten noch weniger zum Ziele, denn hier schieden sich stets unter Zersetzung der Mutterlaugen die blauen Salze ab.

Offenbar sind also diese Verbindungen, im Vergleich zu den entsprechenden Thonerdesalzen, so unbeständig, daß sie, auch wenn ihre Komponenten in der Lösung vorhanden sind, in festem Zustand nicht existenzfähig sind. War nun in der Lösung aber das Verhältnis  $2\frac{1}{2}:1:5$  vorhanden, so mußte von ihr aus in einer analogen Weise wie bei den Thonerdeoxalaten die Verbindungsreihe  $2:1:4$  erhalten werden können und damit ein Übergang von den „blauen“ zu den „roten“ Chromoxalaten gewonnen werden, da E. A. WERNER<sup>1</sup> ja von den roten Chromoxalaten zu den Verbindungen  $2:1:4$  gekommen war.

**4. Alkalichromoxalate.  $2:1:4$ .** Wurde eine mit Chromhydroxyd abgesättigte Kaliumbioxalatlösung nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Chromhydroxyds mit einer Lösung von 1 Mol. Ätzkali auf 5 Mol. angewandten Bioxalats in der Siedehitze unter starkem Umrühren versetzt, so nahm die blaurote Lösung eine intensiv

<sup>1</sup> l. c.



grüne Färbung an und schied beim Erkalten eine reiche Ausbeute eines tief grünen, in wohlausgebildeten mikroskopischen Blättchen krystallisierenden Salzes ab, dessen Analyse zu folgenden Ergebnissen führte:

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel
I. Präparat.			
0.7300	0.1682 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.04 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 23.09
0.82220	0.1903 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.14 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.7300	0.4000 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	29.60 K <sub>2</sub> O	} 29.37
0.82220	0.4530 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	29.15 K <sub>2</sub> O	
0.2779	0.1506 CO <sub>2</sub>	44.29 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 44.54
0.2394	0.1316 CO <sub>2</sub>	44.94 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.3250	0.1770 CO <sub>2</sub>	44.40 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
II. Präparat.			
1.2342	0.2701 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.88 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 22.09
0.4886	0.1090 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.30 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1.2342	0.6221 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27.23 K <sub>2</sub> O	} 27.43
0.4886	0.2501 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27.62 K <sub>2</sub> O	
0.2921	0.1504 CO <sub>2</sub>	42.10 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 42.07
0.3984	0.2047 CO <sub>2</sub>	42.04 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

Diese Resultate ergaben die Formeln:

Für das I. Präparat: 2K<sub>2</sub>O.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.4C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O.

	Berechnet:	Erhalten im Mittel:
2K <sub>2</sub> O = 188	29.21 %	29.37 %
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 153	23.64 „	23.09 „
4C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 288	44.51 „	44.54 „
H <sub>2</sub> O = 18	2.64 „	3.00 „ Differenz.
647		

Für das II. Präparat: 2K<sub>2</sub>O.Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.4C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O.

	Berechnet:	Erhalten im Mittel:
2K <sub>2</sub> O = 188	27.52 %	27.43 %
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 153	22.40 „	22.09 „
4C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 288	42.16 „	42.07 „
3H <sub>2</sub> O = 54	7.92 „	8.41 „ Differenz.
683		

E. A. WERNER erhielt dasselbe Salz mit einem Wassergehalt von 2 Mol., indem er die roten Chromoxalate von der Zusammensetzung  $R_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 4C_2O_3 + x aq$  mit 2 Mol. Ätzkali versetzte und die grüne Lösung mit Alkohol fällte. Der Wassergehalt scheint demnach wie oft ein zufälliger zu sein; doch ergaben Konstitutionswasserbestimmungen, daß 1 Mol. Wasser, auf die Molekularformel berechnet, fester gebunden ist. Mithin wird dieser Verbindung, entsprechend den analogen Thonerdesalzen, die Konstitution

$\begin{array}{c} OH \\ \diagup \\ Cr = (OOC - COOK)_2 \end{array}$  zuzusprechen sein, eine Auffassung, für die auch schon WERNER eintrat.

Ein analoges Natronsalz wurde auf dieselbe Weise dargestellt, aber nicht analysiert, ein Ammoniumsalz konnte nicht im krystallisierten Zustand erhalten werden, vielmehr bildete sich hier bei der angegebenen Arbeitsweise stets eine gummiartige Masse, die ausgeschiedenes Chromoxyd einschloß.

Weitere Versuche, durch Einwirkung von mehr als 1 Mol. Alkali auf die mit Chromoxyd abgesättigte Bioxalatlösung zu noch basischeren Chromoxalaten zu gelangen, verliefen ganz, wie bei der Thonerde, resultatlos, indem auch hier dann vollständige Zersetzung eintrat und bei Zusatz von fixen Alkalien Chromoxyd sich ausschied, bei Zusatz von Ammoniak dagegen, unter Bildung einer rotvioletten Färbung, offenbar ein Übergang in Chromammoniumverbindungen stattfindet, wie ihn übrigens auch WERNER beobachtet hat. Waren bis hierher die Reaktionen ganz analog wie bei den Thonerdeoxalaten verlaufen, indem zunächst durch Absättigung von Bioxalaten mit Chromoxyd neutrale Chromoxalate von der Zusammensetzung  $Cr \equiv (OOC - COOR)_3$  durch Einwirkung von überschüssigem Chromoxyd hierauf die in festem Zustand nicht isolierbaren, in Lösung aber sicherlich vorhandenen basischen Körper

$\begin{array}{c} OH \\ \diagup \\ Cr_2 \equiv (OOC - COOR)_5 \end{array}$  und endlich durch Zusatz von Alkali zu den

letzteren noch basischere Verbindungen  $\begin{array}{c} OH \\ \diagup \\ Cr = (OOC - COOR)_2 \end{array}$  sich bildeten, so konnten im Gegensatz zu ihnen nunmehr durch Säurezusatz nicht der Übergang zu der Reihe  $R_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 4C_2O_3$  erzielt

werden. Wurde 1 Mol. der Salze  $\begin{array}{c} OH \\ \diagup \\ Cr = (OOC - COOR)_2 \end{array}$  mit 1 Mol.

Salzsäure versetzt, so bildeten sich beim Einengen stets grünrote nicht krystallisierende Schmierer, die nach längerem Stehen im Exsiccator Chromoxyd absetzten.<sup>1</sup> Dagegen wurden die

**Alkalichromoxalate 1:1:4** auf folgende synthetische Weise erhalten. Eine mit Chromhydroxyd abgesättigte Lösung einer gewogenen Menge Oxalsäure wurde mit soviel normalem Alkalioxalat versetzt, daß auf 3 Mol. angewandte Oxalsäure 1 Mol. Oxalat kam. Beim Einengen ergab die Lauge einen grünroten, nicht krystallisierenden Syrup, der auch beim Stehen über Schwefelsäure nicht zur Krystallisation zu bringen war. Blieb die syrupöse Masse jedoch einige Tage bedeckt in der Kälte stehen und wurde stets soviel Wasser hinzugefügt, daß sie noch dickflüssig war, so wurde auf einmal die Lösung nach 4—6 Tagen dünnflüssig, nahm eine intensive purpurrote Farbe an und setzte schön prismatisch tiefrote Krystalle ab. Dieses ganze Verhalten, das entscheidend für eine in der Lösung vor sich gehende molekulare Umlagerung spricht, wurde auch beobachtet, als einmal das Salz nach der von CROFTS<sup>2</sup> angegebenen und auch von WERNER befolgten Vorschrift aus Chromat und Oxalsäure dargestellt wurde.<sup>3</sup> Es wurden auf diese Weise in reicher Ausbeute das Kalium, Natrium und Ammoniumsalz erhalten, von denen, da sie auf anderem Wege schon von früheren Autoren dargestellt sind, nur das Kaliumsalz analytisch identifiziert wurde.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel
1.0550	0.2640 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13.51 K <sub>2</sub> O	13.23
0.8121	0.1990 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13.23 K <sub>2</sub> O	
1.1570	0.2680 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12.96 K <sub>2</sub> O	
0.9964	0.2114 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.21 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.27
1.0550	0.2255 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.37 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.8121	0.1737 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.39 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.5384	0.1148 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.13 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.3577	0.1778 CO <sub>2</sub>	40.67 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.48
0.5402	0.2600 CO <sub>2</sub>	40.30 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

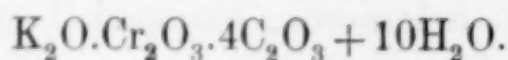
<sup>1</sup> Nach wochenlangem Stehen in einer feuchten Atmosphäre trat allerdings auch in diesen syrupösen Lösungen die weiter unten beschriebene nitramolekulare Umlagerung ein und es schied sich krystallisiertes rotes Chromoxalat aus. Die Ausbeute war aber nach dieser Methode außerordentlich gering.

<sup>2</sup> l. c.

<sup>3</sup> Die früheren Autoren geben nichts über diese Erscheinung an.

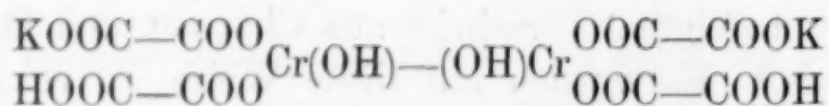


Hieraus ergibt sich die Formel:

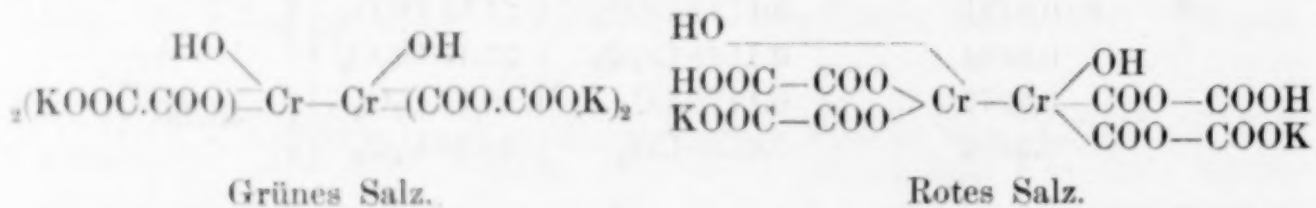


	Berechnet:	Erhalten im Mittel:
$\text{K}_2\text{O} = 94$	13.15 %	13.23 %
$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 153$	21.39 „	21.27 „
$4\text{C}_2\text{O}_3 = 288$	40.28 „	40.48 „
$10\text{H}_2\text{O} = 180$	25.18 „	25.02 „ Differenz.
715		

Dieses Ergebnis stimmt vollständig mit den Angaben WERNER's überein und ebenso wurden seine Resultate bestätigt, daß die Verbindung 2 Mol. Konstitutionswasser, auf die Molekularformel berechnet, zu enthalten scheint, wobei auch die merkwürdige und wichtige Beobachtung bestätigt werden konnte, daß die rote Farbe der Salze bei der Temperatur bei der sie nur noch ihre 2 Mol. Konstitutionswasser enthielten, einer intensiven grünen Färbung gewichen war. WERNER folgert hieraus, daß dem Salze die Konstitution



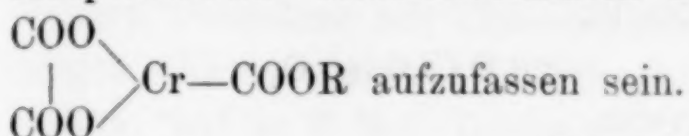
zukomme, indem er seinen Formeln aus den schon oben erwähnten Gründen das Doppelmolekül  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$  mit vierwertigem Chrom zu Grunde legte. Thatsächlich darf man aber den Konstitutionswasserbestimmungen nach den bisher üblichen Methoden keinen allzu-großen Wert beilegen, wie viele Beispiele zeigen, es sei hier nur an Kupferhydroxyd erinnert, das einen Teil seiner „Konstitutionswasser“ beim Stehen unter Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und alles schon bei  $100^\circ$  abgibt.<sup>1</sup> Wäre die von WERNER angenommene Konstitution die richtige, so wäre das rote Salz ein saures Salz der grünen Verbindung, wie bei Nebeneinanderstellung der Formeln klar zum Ausdruck kommt.



Dies müßte durch das elektrische Leitungsvermögen der Salzlösungen bestätigt werden. Da jedoch die Lösungen der roten Salze, wie hier schon angeführt und weiterhin belegt werden wird, nicht

<sup>1</sup> SPRING und LUCION, *Diese Zeitschr.* 2, 195. J. v. BEMMELEN, *Diese Zeitschr.* 5, 466.

wie saure Salze einer zweibasischen Säure, sondern wie neutrale einbasische Salze leiten, so dürfte wohl übereinstimmend mit den entsprechenden Thonerdeoxalaten die Konstitution dieser Salze als



Obgleich es hierdurch gelungen war, vom einfachen Chromoxalat ausgehend, sämtliche bekannte Verbindungsstufen der Chromoxalate darzustellen und eine Reihe in die andere überzuführen, so liegen hier die Verhältnisse doch insofern wesentlich verwickelter wie bei der Thonerde, als der Übergang der Salze  $2\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3$  in die Reihe  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_4$  sich nicht so glatt vollzieht wie dort, sondern erst das Produkt einer „intramolekularen“ Umlagerung zu sein scheint.<sup>1</sup> Über diese Erscheinungen konnten die oben beschriebenen Reaktionen noch keinen Aufschluss ergeben und es bedurfte zu ihrer Erklärung erst der weiter unten angeführten Versuche.

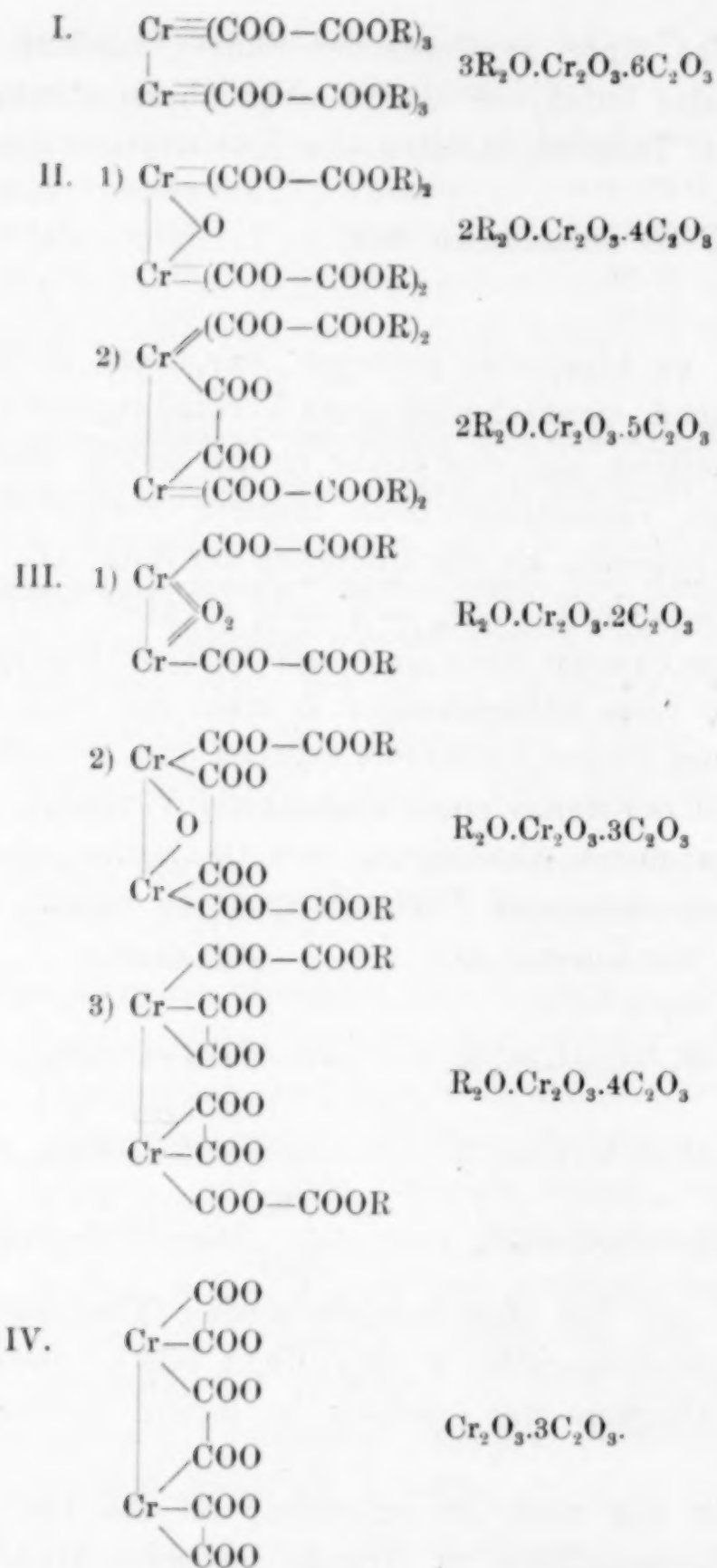
Es waren durch Absättigung von Oxalsäure bzw. Bioxalaten mit  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  die folgenden Verbindungsstufen isoliert worden

Molekularformel:	Konstitution:
I. $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3$	$\text{Cr} \equiv (\text{OOC} - \text{COO})_3 \equiv \text{Cr}$
II. $3\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3$	$\text{Cr} \equiv (\text{OOC} - \text{COOR})_3$
III. $2\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{Cr} = (\text{OOC} - \text{COOR})_2 \end{array}$
IV. $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3$	$\begin{array}{c} \text{COO} \\   \\ \text{COO} \end{array} \rangle \text{Cr} - \text{OOC} - \text{COOR},$

eine weniger als bei den entsprechenden Thonerdeverbindungen, da eine Verbindungsreihe  $2\frac{1}{2}\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{C}_2\text{O}_3$  zwar offenbar in Lösungen vorhanden war, jedoch in festem Zustande nicht beständig ist.

Immerhin war noch zu erproben, ob die bei der Annahme eines den Chromoxalaten zu Grunde liegenden Hydrates  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$ , wie es WERNER und andere thun, noch theoretisch möglichen anderen neuen Verbindungen erhalten werden könnten. Schematisch bei allmählicher Substitution der Hydroxylgruppen des Chromoxydhydrates durch Oxalsäure bzw. Oxalatreste liefs sich dann die mögliche Existenz folgender Verbindungen konstruieren:

<sup>1</sup> Bei den entsprechenden Thonerdeoxalaten scheint allerdings auch eine intramolekulare Umlagerung eintreten (vergl. S. 191); doch vollzieht sie sich dort viel glatter und schneller.



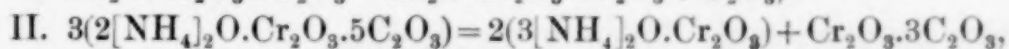
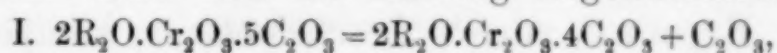
Von diesen sind die unter I., II. 1, III. 3 und IV. verzeichneten erhalten, d. h. alle diejenigen, deren symmetrische Struktur sich auch mit der Zugrundelegung eines Hydrates  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  erklären lassen. Für die Möglichkeit, daß auch die anderen Verbindungsformen entstehen können, schien der Umstand zu sprechen, daß RECOURA bei seinen oben zitierten Arbeiten über Chromsulfate, bei denen er Verbindungen erhalten hat, die den Chromoxalaten ganz entsprechen, eine



Säure von der Zusammensetzung  $\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4\text{H})_4 = 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3$  gefunden haben will,<sup>1</sup> die ganz dem Schema II. 2 entspricht.

Um das entsprechende Oxalat zu erhalten, wurden gewogene Mengen Oxalsäure mit Chromhydroxyd abgesättigt und zu den Lösungen, die nunmehr beide Körper im Verhältnis  $3\text{C}_2\text{O}_3 : \text{Cr}_2\text{O}_3$  enthielten, auf je 3 Mol. Oxalsäure 2 Mol. normales Alkalioxalat zugesetzt. Beim Einengen ergaben die kali- und natronhaltigen Lösungen reiche Ausbeuten der grünen Salze  $2\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3$ , das Ammoniumsalz dagegen, bei dem auch früher das entsprechende grüne Salz nicht erhalten wurde, das blaue Salz  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

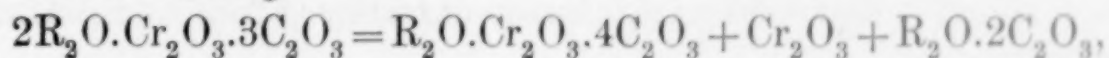
Es hatte sich die Bildung folgendermaßen vollzogen:



im ersten Fall unter Abspaltung von Oxalsäure, im zweiten Fall von Chromoxalat.

Versuche zur Bildung einer Verbindung  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3$  (III. 1) konnten nicht angestellt werden, da es nicht möglich war, Lösungen zu erhalten, bei denen auf 1 Mol.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3$  kamen. Chromoxyd bedurfte zu seiner Lösung, wie schon oben gezeigt war, mindestens 3 Mol. Oxalsäure.

Um endlich noch Körper von der Zusammensetzung  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3$  (III. 2) zu erhalten, wurden Lösungen von Chromoxalat  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3$  mit je 2 Mol. Ätzalkali auf 3 Mol. Oxalsäure versetzt. Beim Einengen wurden hier in den ersten Anschüssen beim Kali- und Natronsalz sehr reiche Ausbeuten der roten Verbindungen  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3$  erhalten, das Ammonsalz ergab einen nicht kristallisierenden grünen Syrup. Die Umsetzung vollzieht sich hier nach der Gleichung



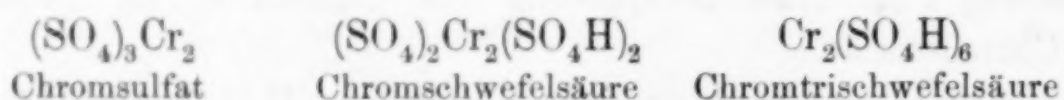
und thatsächlich waren die späteren Anschüsse durch ausgeschiedenes grünes Chromoxyd verunreinigt und enthielten, wie durch den steigenden Oxalsäuregehalt analytisch vielfach nachgewiesen wurde, starke Beimengungen von Alkalioxalaten.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 116, 1367—1370.

<sup>2</sup> I. Anschufs 40.30 %  $\text{C}_2\text{O}_3$  }  
 II. „ 40.67 %  $\text{C}_2\text{O}_3$  } reines Chromoxalat  
 III. „ 41.90 %  $\text{C}_2\text{O}_3$   
 IV. „ 43.44 %  $\text{C}_2\text{O}_3$   
 V. „ 45.88 %  $\text{C}_2\text{O}_3$   
 VI. „ 61.44 %  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

Es wurden also keine andere Chromoxalate erhalten, als die zuerst dargestellten, und diese lassen sich, wie schon oben gezeigt, alle vom Chromoxyd  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  mit dreiwertigem Chrom ableiten, ein Ergebnis, das nach den neueren Molekularbestimmungen der Salze der Sesquioxyde nicht anders zu erwarten war. Die Gründe, die E. A. WERNER veranlaßten, die Salze vom Hydrate  $\text{Cr}_2(\text{OH})_6$  abzuleiten, die Bildung von Doppelsalzen  $\text{K}_5(\text{NH}_4)\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6$  beziehungsweise  $\text{K}(\text{NH}_4)\text{Cr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4$  sind keineswegs stichhaltig, da in ihnen höchstwahrscheinlich isomorphe Mischungen der Ammoniumsalze vorliegen, in denen bei anderen Mischungsverhältnissen das Verhältnis der Basen sich wesentlich verschieben würde, und keine Doppelsalze.<sup>1</sup>

Endlich sei nochmals auf die Analogie der erhaltenen Verbindungen mit den von RECOURA zuerst beschriebenen komplexen Chromsulfaten hingewiesen, deren erste Reihe



vollständig den Oxalaten entspricht, während andere von jenem Forscher dargestellte von der Pyroschwefelsäure sich ableitende Verbindungen bei den Oxalaten keine Analoga haben.

### III. Alkaliferrioxalate.

Von den Doppelsalzen des Eisenoxyds sind die grünen Alkalisalze von der Zusammensetzung  $\text{Fe}(\text{OOC}-\text{COOR})_3$  schon lange bekannt. RAMMELSBURG<sup>2</sup> stellte sie zuerst durch Absättigung von Bioxalatlösungen mit Eisenhydroxyd dar und beschrieb das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz. Eine Reihe anderer Forscher beschäftigten sich bald darauf mit denselben Verbindungen, so besonders BUSSY<sup>3</sup> und GRAHAM,<sup>4</sup> bis neuerdings EDER und VALENTA,<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Vergl. hierzu die höchst interessanten Betrachtungen J. W. RETGERS (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 528 ff.), der bei der Erörterung der Frage über chemische Verbindungen isomorpher Körper zu dem für krystallinische Mischungen gültigen Satze kommt, daß „Mischung und Bindung sich ausschließen“. Die Richtigkeit dieses Satzes begründet er gerade durch den Nachweis, daß die bisher dargestellten „Kaliumammoniumdoppelsalze“ keine wirklichen Doppelsalze sind, sondern nur isomorphe Mischungen, in denen zufällig gerade beide Bestandteile in gleichem Molekularverhältnis vorhanden waren.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* (1838) 46, 283; (1846) 68, 276.

<sup>3</sup> *Journ. pr. Chem.* (1839) 16, 395.

<sup>4</sup> GMELIN'S *Handbuch* 4, 857.

<sup>5</sup> *Wiener Monatsh. Chem.* (1880) 1, 763—776.



die zuerst die schon früher beobachtete Lichtempfindlichkeit dieser Körper für photochemische Zwecke verwendeten, sie systematisch untersuchten. Sie erhielten die grünen Salze und außerdem durch Vermischung von Eisenoxydsalzen mit neutralen Oxalaten braune Niederschläge, die sie als konstant zusammengesetzte basische Salze ansprachen. Ferner stellten sie noch ein sehr unbeständiges olivenbraunes Kaliumsalz von der Formel  $\text{KFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  dar. REESE<sup>1</sup> erhielt durch Umsetzung der grünen Salze die entsprechenden Baryum- und Strontiumverbindungen. Das komplexe Verhalten der grünen Salze in Lösung wies KISTIAKOWSKI<sup>2</sup> nach.

Bei Versuchen, die genau in derselben Weise wie die in den vorigen Abschnitten beschriebenen ausgeführt wurden, sind folgende Resultate erhalten:

**1. Eisenoxydoxalat.** Wurde freie Oxalsäure mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd in der Siedehitze unter Lichtabschluß, um eine Reduktion zu verhindern, abgesättigt, so wurde eine tiefgelbe Lösung erhalten, die eingeeengt nur einen Syrup ergab und auch auf Zusatz von Alkohol keine Fällung oder Krystallisation zeigt. Verhältnisbestimmungen<sup>3</sup> der gelösten Bestandteile ergaben das Resultat  $\text{Fe}_2\text{O}_3:3\text{C}_2\text{O}_3$ , so daß ganz analog den bei der Thonerde und beim Chromoxyd erhaltenen Ergebnissen in der Lösung offenbar eine Verbindung  $\text{Fe}\equiv(\text{OOC}-\text{COO})_3\equiv\text{Fe}$  vorhanden ist.

Dies Resultat stimmt mit den Angaben von EDER und VALENTA überein, widerspricht aber den Befunden älterer Autoren (BUCHHOLZ und BERGMANN), die in die Lehrbücher übergegangen sind.<sup>4</sup> Dieselben wollen aus Eisenchlorid und Oxalsäure „ein gelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver“ die Verbindung  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  erhalten haben. Offenbar ist dieser Körper jedoch das bekannte Eisenoxyduloxalat  $\text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , das man thatsächlich infolge einer Re-

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 21, 1116.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 6, 100.

<sup>3</sup> Zur Analyse der Verbindungen wurde in einem Teil durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  Permanganat Oxalsäure und Eisen bestimmt, indem zuerst mit Schwefelsäure erhitzt und durch Titration die Oxalsäure bestimmt wurde, und dann in derselben Lösung, nach Reduktion mit Zink, Eisen titriert wurde. Zur Basenbestimmung in Salzen wurde ein abgewogener Teil mit etwas konzentrierter Schwefelsäure bis zur Zersetzung der Oxalsäure erhitzt, nach Lösung des Eisensulfats mit Salzsäure das Eisen mit Ammoniak gefällt und das Alkali als Sulfat gewogen.

<sup>4</sup> GMELIN, *Handbuch der Chemie* 4, 850. Graham-Otto, 4, 633.



duktion erhält, wenn man obige Eisenoxydoxalatlösung am Tageslicht kocht oder längere Zeit stehen läßt. — Die komplexe Natur der Lösung zeigt sich darin, daß Erdchloride keine reinen Oxalate sondern eisenoxydhaltige krystallinische Körper ausfallen.

Die **Alkalieisenoxyalate** 3:1:6 wurden erhalten, wenn siedende Lösungen der entsprechenden sauren Alkalioxyalate mit Eisenhydroxyd abgesättigt wurden. Aus der Lösung schied sich zuerst etwas Eisenhydroxyd ab, dann krystallisierten die bekannten, schon vielfach untersuchten grünen Salze aus, die noch jedesmal titrimetrisch durch Bestimmung des Verhältnisses  $6\text{C}_2\text{O}_3:1\text{F}_2\text{O}_3$  identifiziert wurden.

Die Verhältnisbestimmung von Eisenoxyd zu Oxalsäure in der abgesättigten Lauge, bevor Eisenhydroxyd sich ausgeschieden hatte, ergab, daß auch hier ebenso wie beim Chromoxyd das Verhältnis  $2\frac{1}{2}\text{R}_2\text{O}.\text{Fe}_2\text{O}_3.5\text{C}_2\text{O}_3$  ( $\text{R}=\text{K.Na.NH}_4$ ) vorwaltete, ohne daß es ebenso wie Chrom gelang, die entsprechende Verbindung in festem Zustand zu erhalten. Die Lösungen mußten unter vollständigem Luftabschluß abgesättigt und aufbewahrt werden. Waren sie dem Einflusse des Tageslichtes ausgesetzt, so trat eine Reduktion des Eisenoxyds ein und es wurden bei der titrimetrischen Bestimmung der Oxalsäure und des Eisens falsche Werte erhalten:

I. Lösung von Kaliumbioxalat mit  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  abgesättigt:

100 ccm der Lösung enthielten 0.8086 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

100 ccm „ „ „ 1.8042 g  $\text{C}_2\text{O}_3$

$$\text{F}_2\text{O}_3 : \text{C}_2\text{O}_3 = \frac{0.8086}{160} : \frac{1.8042}{72} = 50.5 : 251 = 1 : 4.99.$$

II. Lösung von Ammoniumbioxalat mit  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  abgesättigt:

100 ccm der Lösung enthielten 0.6273 g  $\text{F}_2\text{O}_3$

100 ccm „ „ „ 1.3972 g  $\text{C}_2\text{O}_3$

$$\text{F}_2\text{O}_3 : \text{C}_2\text{O}_3 = \frac{0.6273}{160} : \frac{1.3972}{72} = 38.2 : 194.1 = 1 : 5.08.$$

War soweit der Reaktionsverlauf beim Eisenoxyd ganz derselbe wie bei den Chromsalzen, so zeigte sich ein wesentlicher Unterschied, als versucht wurde

**Alkalieisenoxyalate** 2:1:4 darzustellen. Wurde hierbei ebenso verfahren wie bei der Thonerde und dem Chrom und zu einer mit

Eisenhydroxyd abgesättigten Bioxalatlösung auf je 5 Mol. angewandten Oxalates 1 Mol. Ätzalkali zugesetzt, so schied sich sofort ein schleimiger braunroter Niederschlag ab, der zwar alle drei Bestandteile enthielt, aber je nach den äußeren Umständen, wie Kochen, Auswaschen etc., eine vollständig inkonstante Zusammensetzung hatte, und aus dem Filtrat krystallisierte das grüne Salz aus. Die Zusammensetzung des braunen Niederschlages wurde wiederholt festgestellt, ergab aber stets so wechselnde Werte, daß es wohl nicht angängig erscheint, ihn als einheitliches basisches Salz aufzufassen und er wohl vielmehr als eine Mischung basischer Salze und Eisenhydroxyds zu betrachten ist. Ebensowenig scheinen aber auch andere von früheren Autoren beschriebenen basischen Salze konstante Produkte zu sein, sondern in ihrer Zusammensetzung lediglich von angewandten Mengenverhältnissen abzuhängen. So konnten die von EDER und VALENTA<sup>1</sup> auch als „rotbraune Niederschläge“ beschriebenen Körper  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2(\text{OH})_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{Fe}_2(\text{OH})_6$  nicht in dieser Zusammensetzung erhalten werden, so daß der Zweifel, den diese Autoren schon selbst aussprechen, ob Gemenge oder chemische Individuen vorliegen, berechtigt erscheint.

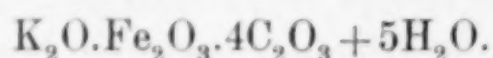
Da auch auf verschiedenen anderen Wegen die gesuchten Verbindungen  $2\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3$  nicht erhalten werden konnten, so scheinen diese beim Chrom und bei der Thonerde existenzfähigen Körper beim Eisen nicht vorhanden zu sein.

**Alkalieisenoxalate 1 : 1 : 4.** Wurde eine im Dunkeln mit Eisenhydroxyd abgesättigte Oxalsäurelösung möglichst stark konzentriert und dann mit einer Lösung von neutralem Kaliumoxalat versetzt, und zwar mit soviel, daß auf 3 Mol. angewandter Oxalsäure genau 1 Mol. Oxalat kam, so schieden sich aus der syrupösen Lauge beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure unter Lichtabschluß neben etwas grünem Salz und gelbem Kaliumeisenoxydoxalat hellbraune Krystalle des auch schon von EDER und VALENTA beschriebenen Kaliumsalzes ab. Durch die Analyse der mechanisch ausgesuchten Krystalle wurden die Angaben jener Forscher bestätigt.

<sup>1</sup> l. c.

Angewandte Substanz g	Gefunden g	Prozente	Mittel
0.9845	0.2735 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15.01 K <sub>2</sub> O	} 14.98
0.6547	0.1813 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14.96 K <sub>2</sub> O	
0.3215 <sup>1</sup>	0.0810 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.20 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 25.17
0.4621	0.1161 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.15 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.3215	0.1462 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.48 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} 45.43
0.4621	0.2098 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.39 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	

Hieraus ergibt sich die Formel:

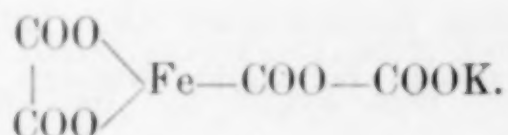


	Berechnet:	Erhalten im Mittel:
K <sub>2</sub> O = 94	14.87 %	14.98 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 160	25.32 „	25.17 „
4C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 288	45.57 „	45.43 „
5H <sub>2</sub> O = 90	14.24 „	14.42 „ Differenz.

632

Diese Übereinstimmung mit den Beobachtungen von EDER und VALENTA zeigte sich auch weiterhin. Wurde bei der Darstellung des Salzes nicht genau nach den obigen Angaben verfahren, sondern die Lösungen dem Licht ausgesetzt oder auf dem Wasserbade eingeeengt, so bildeten sich nur Zersetzungsprodukte, Eisenoxyduloxalat oder das grüne Salz. Die Zersetzlichkeit der Verbindung im Gegensatz zu der Beständigkeit der analogen Chrom- und Thonerdesalze, zeigte sich auch darin, daß sie sich beim Umkrystallisieren, unter Abscheidung von Eisenhydroxyd und Bildung des grünen Salzes zersetzt. Ein analoges Natriumsalz konnte nur in sehr geringen, zur Analyse nicht genügenden Mengen erhalten werden, ein Ammoniumsalz wurde trotz vielfacher Versuche nicht gewonnen.

Entsprechend den analogen Chrom- und Thonerdeverbindungen hat das Salz offenbar die Konstitution



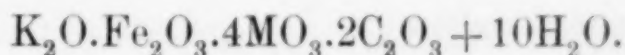


Zum Schluß möge hier noch eine merkwürdige Verbindung erwähnt werden, die nebenbei gewonnen wurde bei Versuchen aus dem grünen Eisensalze  $3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{C}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  durch die abspaltende Wirkung schwacher Säuren zu einem Eisensalze mit weniger Oxalsäuregruppen zu gelangen.

Eine Lösung des grünen Eisensalzes löst beim Sieden reichliche Mengen Molybdänsäure auf. Die abgesättigte und filtrierte gelblichgrüne Lauge schied ein schönes krystallinisches hellgelbes Salz ab, dessen Analyse zu folgenden Resultaten führte:

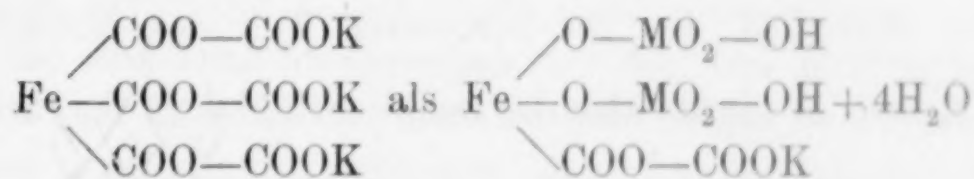
0.8921 g Substanz	enthielten	0.1403 g $\text{K}_2\text{SO}_4$	= 8.49 % $\text{K}_2\text{O}$
		0.1200 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$	= 13.33 % $\text{Fe}_2\text{O}_3$
		0.4461 g $\text{MO}_3$	= 50.01 % $\text{MO}_3$
0.2789 g Substanz	enthielten	0.0364 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$	= 13.40 % $\text{Fe}_2\text{O}_3$
0.1319 g „	„	0.01714 g $\text{C}_2\text{O}_3$	= 12.98 % $\text{C}_2\text{O}_3$
0.2789 g „	„	0.03589 g $\text{C}_2\text{O}_3$	= 12.87 % $\text{C}_2\text{O}_3$

Hieraus ergibt sich die Formel:

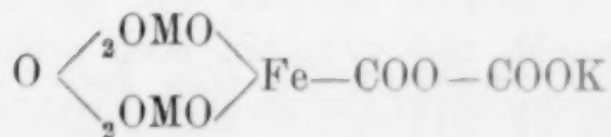


	Berechnet:	Erhalten im Mittel:
$\text{K}_2\text{O} = 94$	8.15 %	8.49 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 160$	13.86 „	13.33 % 13.40 %
$4\text{MO}_3 = 576$	49.92 „	50.01 %
$2\text{C}_2\text{O}_3 = 144$	12.48 „	12.98 % 12.87 %
$10\text{H}_2\text{O} = 180$	15.59 „	15.06 %
1154		

Der Körper ist entstanden, indem aus dem Eisenoxalat durch Molybdänsäure Oxalatreste abgespalten wurden, offenbar unter Bildung der in der I. Mitteilung beschriebenen Molybdänoxalate. Seine Konstitution kann man demnach analog dem grünen Salze



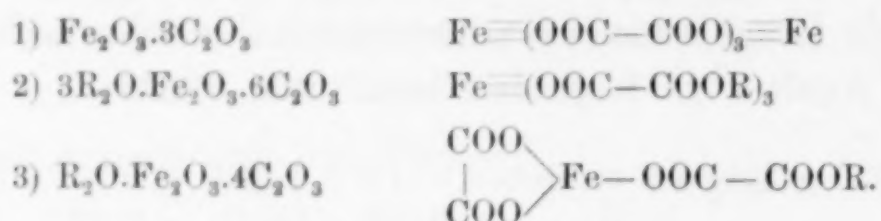
oder, wenn es kein Konstitutionswasser enthalten sollte, als



auffassen.

Die komplexen Oxalate der Sesquioxyde scheinen sehr dazu zu neigen mit den schwachen Metallsäuren derartige interessante Verbindungen zu bilden, worüber noch eingehendere Versuche vorbehalten werden.

Es waren von den Eisenoxydoxalaten mithin folgende Verbindungstypen erhalten worden:

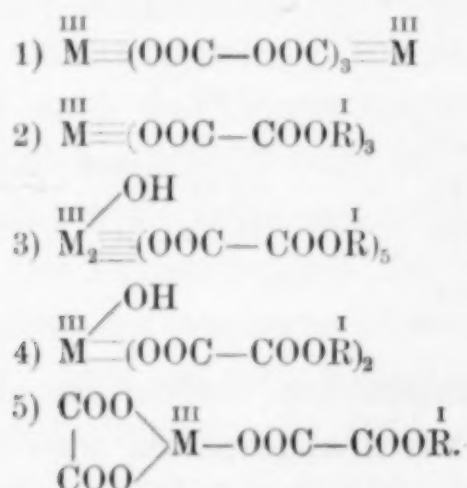


Die letztere außerordentlich unbeständig und schon in Lösung zersetzlich.

#### IV.

Fasst man die Ergebnisse der in den vorigen drei Abschnitten beschriebenen Versuche zusammen, so lassen sich daraus nachstehende Folgerungen ziehen.

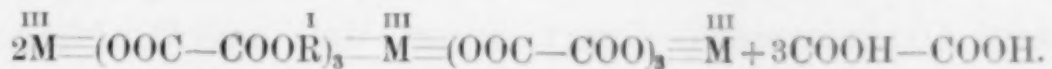
I. Es wurden die folgenden Verbindungstypen erhalten:



Von diesen sind bei der Thonerde sämtliche existenzfähig, beim Chrom die Verbindungen 1, 2, 4, 5, beim Eisen 1, 2 und 5. Mit zunehmender Basizität des im komplexen Teil des Moleküls enthaltenen Metalls  $\overset{\text{III}}{\text{M}}$  nimmt also die Reaktionsfähigkeit der komplexen Säure ab.

II. Löst man eines der Sesquioxyde in Oxalsäure, so entstehen nicht krystallisierende Verbindungen der Form 1. Dieselben sind nicht als die freien Säuren, sondern wie auf chemischem Wege wahrscheinlich gemacht und weiterhin noch schärfer nachgewiesen wird, als das Thonerde- bzw. Chrom- oder Eisenoxydsalz der freien Säuren aufzufassen.

III. Die freien Säuren von der Konstitution  $\overset{\text{III}}{\text{M}} \equiv (\text{OOC}-\text{COOH})_3$  sind in festem Zustande nicht existenzfähig, sondern zersetzen sich stets unter Abgabe von Oxalsäure in die obigen Salze nach der Gleichung



IV. Die neutralen dreibasischen Salze des Typus 2 sind die beständigsten, und bilden sich leicht bei allen Sesquioxyden Eisen, Thonerde und Chrom. Labilere Sesquioxyde, wie Manganoxyd<sup>1</sup> und Kobaltoxyd,<sup>2</sup> bilden ebenfalls, wenn auch viel unbeständigere Verbindungen dieser Art.

V. Die Salze des Typus 3  $\overset{\text{III}}{\text{M}}_2 \equiv (\text{OOC}-\overset{\text{I}}{\text{COOR}})_5$  sind als basische Salze des vorigen Typus aufzufassen. In festem Zustande isolierbar sind sie nur bei der Thonerde, während beim Chrom- und Eisenoxyd nur in den Lösungen das Verhältnis  $2\frac{1}{2}\text{R}_2\text{O} \cdot \overset{\text{III}}{\text{M}}_2\text{O}_3 : 5\text{C}_2\text{O}_3$  nachweisbar war, beim Einengen jedoch unter Abscheidung des Sesquioxydes stets sich die neutralen dreibasischen Salze bildeten. Auch die Thonerdesalze sind sehr unbeständig und zersetzen sich beim Umkrystallisieren, so daß kaum nachweisbar ist, ob in ihnen einheitliche Körper oder vielleicht Gemische der neutralen dreibasischen Salze und der zweibasischen Salze vom Typus 4 vorliegen. Möglich ist immerhin, daß bei ihrer Bildung in konzentrierter Lösung nicht das einfache Molekül  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , sondern das Doppel-molekül  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  in Reaktion tritt.

VI. Körper von der Konstitution  $\overset{\text{III}}{\text{M}} \equiv (\text{OOC}-\overset{\text{I}}{\text{COOR}})_2$  sind bei der Thonerde beständig, beim Chromoxyd auch noch wohlcharakterisiert, beim Eisenoxyd jedoch nicht mehr existenzfähig. Die Anlagerung von drei Oxalsäuregruppen an die drei Hydroxylgruppen machte alle drei Sesquioxydhydrate zu beständigen Salzbildnern, der Ersatz von zwei Hydroxylgruppen durch zwei Oxalsäuregruppen macht das an und für sich schon als Säure fungierende Thonerdehydrat zu einer beständigen Säure, die mit Kali, Natron und Am-

<sup>1</sup> KEHRMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 20, 1595.

<sup>2</sup> KEHRMANN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 19, 3102; 24, 2325. KEHRMANN und PICKERSGILL, *Diese Zeitschr.* 4, 133—137.



monium Salze bildet, das schwächer saure Chromoxyd zu einer Säure, die wenigstens mit den starken Alkalien Kali und Natron noch stabile Salze bildet, genügt aber nicht, um dem schwach basischen Eisenoxyd die Eigenschaften einer Säure zu verleihen.

VII. Werden dagegen die drei Hydroxyle der Sesquioxhydhydrate durch zwei Oxalsäurereste derart ersetzt, daß eine Oxalsäure zwei, die zweite Oxalsäure eine Hydroxylgruppe bindet, so entsteht wiederum eine stärker saure einbasische Gruppe. Diese Verbindungsformen sind beim Aluminium und beim Chrom sehr beständig — bei letzterem vollzieht sich ihre Bildung (rote Salzreihe) unter Eintritt einer noch nicht aufgeklärten intramolekularen Umlagerung — beim Eisenoxyd auch existenzfähig, wenn auch unbeständig. Es kommt ihnen, wie auch weiterhin durch die elektrischen Konstanten

nachgewiesen wird, die Konstitution  $\begin{array}{c} \text{COO} \\ | \\ \text{COO} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{M} \\ \diagdown \end{array} \text{—COO—COOR}^1$  zu.

VIII. Alle diese Beobachtungen bestätigen die am Anfang dieser Arbeit ausgesprochene Ansicht, daß die Bildung und die Beständigkeit dieser komplexen Verbindungen eine Funktion der Avidität ihres metallischen Bestandteiles sei.<sup>1</sup> Die Sesquioxyde werden durch Anlagerung der Oxalsäuregruppen zu Säuren, und zwar sind diese Säuren desto stärker und desto bessere Salzbildner einerseits, je mehr Hydroxylgruppen der Sesquioxyde durch Oxalsäuregruppen vertreten sind, andererseits je weniger basischen Charakter das Sesquioxyd an und für sich hat.

<sup>1</sup> Vergl. hierzu auch FRIEDHEIM (*Diese Zeitschr.* 6, 300): „Bei den sich von den Säuren  $R_2O_5$  und  $RO_3$  ableitenden sogenannten komplexen Verbindungen steht deren Zusammensetzung in inniger Abhängigkeit von derjenigen der sauren Salze, die beide Säuren zu bilden imstande sind und von dem mehr oder weniger basischen Charakter des betr. Trioxyds.“

(Fortsetzung folgt.)

## Referate.

### Apparate.

**Revolver-Pipette zum Abmessen bestimmter Mengen von Flüssigkeiten,**  
VON A. STUTZER. (*Zeitschr. angew. Chem.* [1895], 309.)

**Vereinfachter Rotierapparat für die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure im Thomasmehle,** VON TH. OMEIS. (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 1144.)

**Neue Druckluftpumpe für Fußbetrieb,** VON C. LEISS. (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 1357.)

**Kombinierter Trockenapparat mit konstanter Temperatur,** VON K. ULSCH. (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 1183—1184.)

**Neuer Aufsatz für fraktionierte Destillation,** VON G. BERLEMONT. (*Bull. Soc. Chim.* 13, 674.)

**Verbesserte Laboratoriumsapparate,** VON J. VOLHARD. (*Lieb. Ann.* 284, 233—244.)

Verf. beschreibt neue Anordnungen für Wasserbäder mit konstantem Niveau, einen neuen Schiefkasten, und einige Umänderungen an Verbrennungsöfen. Näheres ist im Original einzusehen. *Rosenheim.*

**Brenner für Ölgas,** VON J. SPÜLLER. (*Chem. Ztg.* [1895] 19, 603.)

Verf. beschreibt einen Bunsenbrenner, der einen dem hohen Kohlenstoffgehalt des Ölgases entsprechenden Luftzutritt gestattet. *Rosenheim.*

**Zweckmäßige Absorptionsapparate für die Elementaranalyse,** VON J. BREDT UND W. POATH. (*Lieb. Ann.* 285, 385—386.)

**Neuer Apparat zur Bestimmung des Atomgewichtes nach der Siedepunktmethode,** VON H. B. HITE. (*Amer. Chem. Journ.* 17, 507.)

Verf. versuchte, um unabhängig vom äußeren Luftdruck arbeiten zu können, die Temperaturdifferenz des Siedepunktes des reinen Lösungsmittels und der Lösung auf galvanometrischem Wege mittels einer Thermosäule zu bestimmen. Diese war dem Einfluß zweier gleicher Siedegefäße ausgesetzt, von denen das eine reine Lösungsmittel, das andere die Lösung enthielt. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen. Die Erhitzung geschah mittels einer durch elektrischen Strom erhitzten Drahtspirale. Mit einem Apparat, der im allgemeinen dem BECHMANN'schen entspricht, und außerdem mit einer besonderen, etwas komplizierten Anordnung zur Vermeidung der Überhitzung der siedenden Flüssigkeit versehen ist, wurden eine Reihe von Bestimmungen ausgeführt. *E. Thiele.*

**Neuer Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Siedepunktmethode**, von W. R. ORNDORFF und F. K. CAMERON. (*Amer. Chem. Journ.* 17, 517.)

Verf. konstruieren einen äußerst einfachen Apparat in folgender Weise: Als Siedegefäß dient die untere Hälfte eines Mantelrohres, wie es bei der VICTOR MEYER'schen Dampfdichtebestimmungsmethode angewandt wird. Der Boden wird mit Platinschnitzeln oder anderen gut die Wärme leitenden Körpern bedeckt. Als Kondensator dient für höher siedende Flüssigkeiten ein einfacher Luftkühler, sonst ein Wasserkühler. Der Thermometer wird durch einen kleinen elektrischen Hammer in fortwährender Erschütterung gehalten. Erwärmt wird unter besonderen Schutzmafsregeln mit einem Bunsenbrenner. Die mit diesem einfachen Apparat ausgeführten Bestimmungen zeigen recht gute Resultate.

*E. Thiele.*

**Verlesungsapparat zur Verbrennung von Körpern in einer abgeschlossenen Atmosphäre**, von W. R. HODGKINSON. (*Chem. News* 72, 180.)

#### Berichtigung.

Infolge eines Versehens steht in Band X S. 455 (Heft 5 und 6) Zeile 6 f. von oben: „... nach einer neuen Richtschnur, die ihm selbst gehörte, wie sehr sie auch im Widerspruch stehe mit dem was die Geschichte der Chemie als ihren gesichersten, ja klassischen Besitz bezeichne“ ... statt dessen soll es heißen: „... nach einer neuen Richtschnur, die ihm selbst gehörte, obwohl sie gerade aus dem besten, was die Geschichte der Chemie als ihren gesichersten, ja klassischen Besitz bezeichnet, hervorgegangen ist ...“ *R. L.*



## Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren.

Von

ARTHUR ROSENHEIM.

Fortsetzung.<sup>1</sup>

### V. Die äquivalente Leitfähigkeit und die Überföhrungszahlen der komplexen oxalsauren Salze.

Verfasser ist Herrn Dr. FRITZ HAMRURGER, der die Leitfähigkeitsbestimmungen ausführte und Herrn Dr. WILLY BEIN, der dem physikalischen Teil der Bestimmung der Überföhrungszahlen übernahm, zu größtem Danke verpflichtet.

Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden nach der Methode von KOHLRAUSCH in der von OSTWALD vorgeschlagenen Versuchsanordnung ausgeführt. Die Versuchstemperatur war durchgängig 18°. Die Messungen wurden für Verdünnungen von 125, 250, 500, 1000 und 2000 l ausgeführt und sind die angegebenen Gröfsen auf äquivalente Mengen bezogen.

Die apparative Anordnung bei der Bestimmung der Überföhrungszahlen stützte sich prinzipiell auf die Erfahrungen, die sich aus den Versuchen von W. BEIN<sup>2</sup> ergeben. Es wurden zwei auf Glasfüfsen angeschmolzene U-Rohre verwendet, die durch ein T-Rohr mit einander verbunden und so konstruiert waren, daß die an der Anode und Kathode sich bildenden in Dichte und Zusammensetzung veränderten Flüssigkeiten während des Ganges der Elektrolyse sich nicht mischen konnten.<sup>3</sup> Die Elektroden waren aus

<sup>1</sup> Vergl. *Diese Zeitschr.* 11, 175.

<sup>2</sup> *Wied. Ann.* 46, 38.

<sup>3</sup> Eine eingehendere Beschreibung der Versuchsanordnung behält Herr Dr. BEIN sich vor.

Platin, als Stromquelle wurde der Maschinenstrom der Berliner Elektrizitätswerke verwendet. Zur Messung der zersetzten Substanzmengen wurde ein Silbervoltameter in den Stromkreis eingeschaltet. Die Versuchsdauer belief sich je nach dem Widerstand der Lösungen auf 1—4 Stunden. War ein gröfserer Teil der Substanzen zersetzt, so wurden die beiden U-Rohre durch Abklemmen am T-Stück getrennt und jede Lösung für sich analysiert.

Die vorliegenden Versuche machen keinen Anspruch auf absolute physikalische Genauigkeit, es kam vielmehr zunächst hauptsächlich darauf an, die Komplexität der dargestellten Oxalate nachzuweisen und die chemisch-analoge Verbindungen mit einander zu vergleichen. Deswegen behält sich Verfasser weitere Leitfähigkeitsbestimmungen im Anschluß an die OSTWALD'schen Verdünnungen (von 32, 64, 128 l etc.) noch vor, durch die die Basizitätsverhältnisse der Salze und Säuren unzweifelhaft deutlicher hervortreten werden als in den vorliegenden Messungen und manche erst jetzt entstandenen Schwierigkeiten ihre endgültige Aufklärung erhalten werden.

Auch bei der Bestimmung der Überföhrungszahlen mußte man sich vorläufig mit dem sicheren Nachweis der Komplexität begnügen und konnte manche sonst auftretende interessante Frage nur streifen, da die analytischen Schwierigkeiten, die sich schon bei der Analyse vieler dieser Körper selbst gezeigt hatten, die Genauigkeit der Bestimmungen in den verdünnten Lösungen so wesentlich beeinträchtigen, daß eine definitive Entscheidung mancher Fragen bei dem bisher zu bewältigenden Material nicht möglich war. Schon KISTIAKOWSKI<sup>1</sup> weist auf diese Nachteile hin und mußte sich deswegen in der Bestimmung der Ionenwanderung komplexer Salze beschränken. Es hat offenbar diese Schwierigkeit auch sonst derartigen Arbeiten hindernd im Wege gestanden, da außer einigen klassischen Versuchen HITTORFS<sup>2</sup> und der einen Messung KISTIAKOWSKIS Bestimmungen der Überföhrungszahlen komplexsaurer Salze nicht ausgeführt zu sein scheinen.

**1. Molybdän-Wolfram- und Vanadinoxalate.** In der I. Mitteilung<sup>3</sup> war aus der Entstehungsweise der Molybdän- und Wolframoxalate aus normalen Oxalaten und der freien Metallsäure der Schluf gezogen worden, daß die Bildung dieser Verbindungen

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 6, 104.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* 106, 513.

<sup>3</sup> *Diese Zeitschr.* 4, 352 ff.

im allgemeinen derartig vor sich gehe, daß z. B. Molybdänsäure den neutralen Oxalaten Basis entziehe, und aus dem so in Lösung vorhandenen Bioxalat und Bimolybdat sich durch Kondensation das komplexe Salz bilde. Da demnach die Bimolybdate die Grundlage dieser Verbindung sein mußten, so wurde zunächst die Überführung eines reinen Bimolybdates bestimmt. Der analytischen Schwierigkeiten halber, die bei einer quantitativen Scheidung bestehen, konnte leider, wie in manchen späteren Fällen, nicht das Salz eines fixen Alkalis untersucht, sondern mußte das Ammoniumsalz gewählt werden, trotzdem bei der Neigung der Ammoniumsalze zu hydrolytischer Dissoziation dadurch neue Fehlerquellen in die Bestimmung gebracht wurde. Immerhin wurden so annähernd richtige Werte erhalten.

a) Ammoniumdimolybdat  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{MO}_3$ .<sup>1</sup> Da das feste Salz nicht darstellbar ist, vielmehr beim Einengen unter Verdunsten von Ammoniak stets das paramolybdänsaure Ammon  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$  auskrystallisiert, wurde eine Lösung  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{MO}_3$  dargestellt, indem zur Lösung einer gewogenen Menge des Parasalzes eine berechnete Menge Ammoniak zugesetzt wurde. Die Überführung ergab folgende Werte:

Lösung	Gewicht der Lösung	Gehalt vor der Elektrolyse		Gehalt nach der Elektrolyse		Veränderung durch die Elektrolyse
		$\text{MO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$	$\text{MO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{O}$ <sup>2</sup> reduziert	
Kathode	49.97 g	0.963 g	0.1816 g	0.7674 g	0.1455 g	$\pm 0.1955 \text{ MO}_3$
Anode	53.35 g	1.022 g	0.1923 g	1.2175 g	0.2280 g	$\pm 0.0359$ $(\text{NH}_4)_2\text{O}$
	103.32 g	1.985 g	0.3739 g	1.9849 g	0.3735 g	

Abgeschiedenes Silber im Silbervoltameter = 0.2768 g

Äquivalent 1 Mol.  $\text{MO}_3$  . . . . . = 0.3692 g  $\text{MO}_3$

„  $\frac{1}{2}$  Mol.  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  . . . . . = 0.0666 g  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ .

<sup>1</sup> Analyse: Zur  $\text{MO}_3$ -Bestimmung: Abdampfen der Lösung im gewogenen Tiegel und vorsichtiges Verglühen. Zur  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ -Bestimmung: Destillation mit Natronlauge unter Auffangen in vorgelegte titrierte Schwefelsäure.

<sup>2</sup> Die Werte für das Kation sind nach HITTORF reduziert, indem die an der Kathode frei gemachte dem im Voltameter abgeschiedenen Silber äquivalente Ammoniummenge vom Gehalt der Kathodenlösung subtrahiert und zu dem der Anodenlösung addiert wurde.

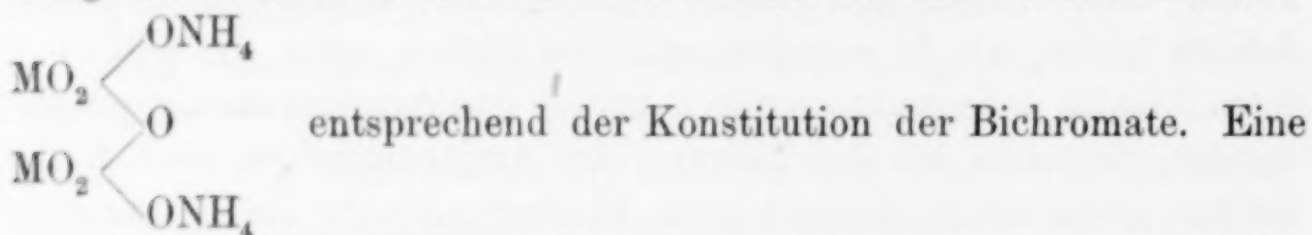


Hieraus ergibt sich die Überführung des Anions:

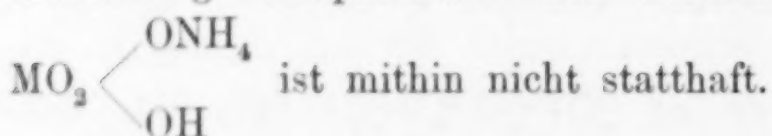
$$n = \frac{1955}{3692} = 0.530$$

$$n = \frac{359}{666} = 0.539.$$

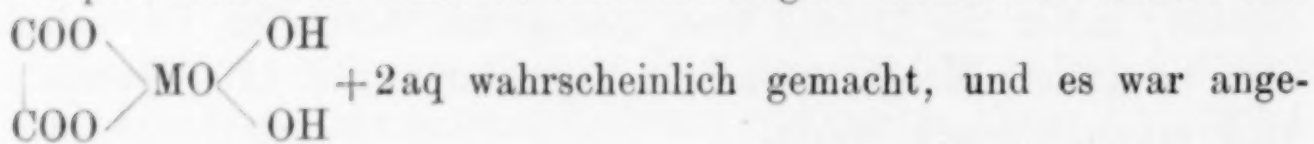
Hieraus ergibt sich, daß in der That in der Lösung 1 Ag.-Äquivalent ist  $\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{O}$  und  $1\text{MO}_3$ , und daß eine Wasserstoffabscheidung nicht stattfindet. Die Konstitution des Salzes ist demnach:



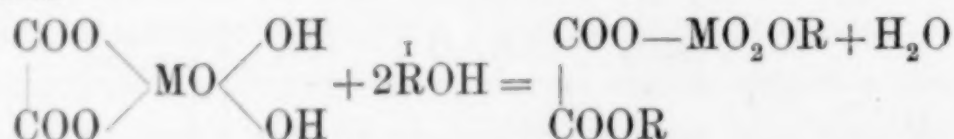
Auffassung entsprechend der Konstitution saurer Sulfate als



b) Oxalmolybdänsäure  $\text{MO}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{aq.}$  Für diesen durch Absättigung einer Oxalsäurelösung mit Molybdänsäure erhaltenen Körper hatten die früheren Untersuchungen<sup>1</sup> die Konstitutionsformel



nommen worden, daß bei der Bildung der Salze aus der freien Säure die Lösung einer Bindung eintrete und die Reaktion nach dem Schema



eintrete.

Die Bestimmung der Überführungszahlen dieser Verbindung hatte folgendes Ergebnis:

Lösung	Gewicht der Lösung	Gehalt vor der Elektrolyse		Gehalt nach der Elektrolyse		Veränderung durch die Elektrolyse
		$\text{MO}_3$	$\text{C}_2\text{O}_3$	$\text{MO}_3$	$\text{C}_2\text{O}_3$	
Kathode	54.28 g	0.2492 g	0.1246 g	0.2230 g	0.1120 g	$\pm 0.0262 \text{ MO}_3$
Anode	46.36 g	0.2126 g	0.1063 g	0.2388 g	0.1189 g	$\pm 0.0126 \text{ C}_2\text{O}_3$
	106.40 g	0.4618 g	0.2309 g	0.4618 g	0.2309 g	

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 4, 362.

Abgeschiedenes Silber in Voltameter = 0.08246 (1 Atom Ag =  $\frac{1}{2}$  Mol.  $C_2O_3$  =  $\frac{1}{2}$  Mol  $MO_3$ ).

Äquivalent  $\frac{1}{2}$  Mol.  $C_2O_3$  = 0.0366 g  $C_2O_3$ .

„  $\frac{1}{2}$  Mol.  $MO_3$  = 0.0532 g  $MO_3$ .

Hieraus ergibt sich die Überführung des Anions

$$n = \frac{126}{216} = 0.47.$$

$$n = \frac{262}{532} = 0.48.$$

Die Komplexität der Säure ist durch dieses Ergebnis unzweifelhaft dargethan, da Molybdänsäure und Oxalsäure stets zusammen wandern und spricht dies für die oben angenommene Konstitution, da die Säure, wie aus ihren Salzen hervorgeht, unzweifelhaft zweibasisch ist. Bestätigt wird dies auch durch die Bestimmung des molekularen Leitungsvermögens, die folgende Zahlen ergab:

$v$	$\mu_1$	$\mu_2$	
125	123.7	—	18°
250	147	150.3	
500	170.7	170	
1000	190.7	190.8	
2000	—	201	

Dieselben zeigen, daß die Avidität der Oxalsäure in dieser komplexen Verbindung sehr abgeschwächt sind, und daß durch den Eintritt des Molybdänsäureradikals eine Säure entstanden ist, die der Malonsäure in ihren physikalischen Eigenschaften nahe kommt. Die für letztere von OSTWALD<sup>1</sup> gefundenen Werte des molekularen Leitungsvermögens zeigen unverkennbare Ähnlichkeit mit den oben verzeichneten.

Malonsäure (OSTWALD)		Molybdänoxalsäure	
$v$	$\mu$	$v$	$\mu$
128	128.5	125	123.7
256	165.9	250	150.3
512	208.8	500	170.7
1024	253.2	1000	190.8
2048	294.5	2000	201

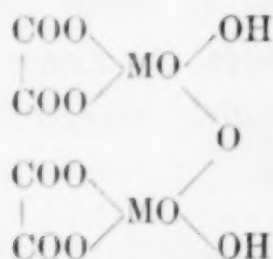
Während für die Malonsäure die Affinitätskonstante  $K = 0.158$ <sup>2</sup> sich berechnet, ergeben für die Molybdänoxalsäure die ersten

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 3, 272.

<sup>2</sup> OSTWALD, Zeitschr. phys. Chem. 3, 272. BETHMANN (ebenda 5, 403) findet  $K = 0.171$ , WALDEN (Zeitschr. phys. Chem. 8, 448) dagegen  $K = 0.163$ .

Werte<sup>1</sup> wenigstens nach der OSTWALD'schen Formel zur Berechnung der Affinitätsgröße organischer Säuren annähernd  $K=0.14$ .

Ist nun auch durch die oben angeführten Überführungszahlen die Komplexität der Säure scharf nachgewiesen, so sind die gefundenen Werte  $n=0.48$  (Anion) insofern zu beanstanden, als sich aus ihnen für das Kation Wasserstoff die relative Wanderungsgeschwindigkeit  $n'=0.52$  (Kation) ergeben würde. Alle anderen bisherigen Messungen in Säuren ergeben die Werte  $n_{\infty}=0.681-0.898$ ,<sup>2</sup> so daß dieser Wert — wenn auch bisher Bestimmungen an komplexen Säuren nicht veröffentlicht sind, und daher nicht zum Vergleich herangezogen werden können —, nicht statthaft erscheint. Derselbe gestaltet sich jedoch sofort anders, wenn man 1 Atom im Voltameter ausgeschiedenes Ag-Äquivalent setzt 1 Mol.  $C_2O_3$  und 1 Mol.  $MO_3$ . Es würde dann  $n=0.24$  (Anion)  $n'=0.76$  (Kation). Die Annahme erscheint trotz der unzweifelhaften Zweibasizität der Säure wohl statthaft, wenn man bedenkt, daß bei der angewandten Konzentration<sup>3</sup> die zweibasische Säure wahrscheinlich nicht ganz dissoziiert ist, sondern erst nach dem von OSTWALD<sup>4</sup> angegebenen ersten Schema für die Dissoziation zweibasischer organischer Säuren der Gleichung  $H_2\overset{II}{R}=H\overset{II}{R}+H$ ; oder daß bei der bekannten Neigung der Molybdänsäure komplexere Moleküle zu bilden, vielleicht eine Polymerisation zu



<sup>1</sup> Bei der Annahme  $\mu=355$  geben die Werte für Verdünnungen von  $r=250$  an schon für  $m>0.5$  die bei zweibasischen Säuren zur Berechnung der Affinitätskonstante unbrauchbar sind (vergl. OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* 3, 280 u. ff.).

<sup>2</sup> OSTWALD, *Lehrbuch der allgem. Chemie* 2, 606.

<sup>3</sup> Größere Verdünnung konnte bei den zu Gebote stehenden Apparaten sowohl hier wie bei den folgenden Versuchen der analytischen Schwierigkeiten halber nicht angewandt werden. Verf. behält sich derartige Messungen mit einer geeigneteren Versuchsanordnung vor.

<sup>4</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 3, 280. Vergl. hierzu auch die wertvolle Arbeit von G. BREDIG, *Zeitschr. phys. Chem.* 13, 191--288.



eingetreten ist. Hierüber werden erst weitere Bestimmungen bei verschiedenen Verdünnungen, für die leider bisher das Material noch nicht ausreichte, Aufklärung ergeben.

c) Salze  $\overset{\text{I}}{\text{R}}_2\text{O} \cdot \overset{\text{VI}}{\text{Q}}\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + x \text{aq.}^1$  Die Körper dieses Typus stellen sich als die Neutralsalze der obigen Säure dar. Leider war es nicht möglich, die Überführung des Kali- oder Natronsalzes der Molybdänsäure festzustellen, da die analytische Bestimmung der Molybdänsäure neben fixem Alkali in diesen Verbindungen mit so großen Schwierigkeiten verbunden ist, daß die Resultate bei so geringen Mengen, wie sie bei den Überführungszahlen in Betracht kommen, zu fehlerhaft sind. Da bei Ammoniumsalzen diese Schwierigkeit fortfällt und hier mit Leichtigkeit neben einander Ammoniak durch Destillation und Filtration, Molybdänsäure durch Eindampfen und vorsichtiges Verglühen im gewogenen Porzellantiegel, und Oxalsäure durch Permanganattitration zu bestimmen ist, so wurde der Versuch gemacht, die Überführung bei diesem Körper festzustellen. Wenn sich nun auch hierbei die unzweifelhafte Komplexität der Verbindung zeigte, da bei zahlreichen Versuchen stets im konstanten Verhältnis der Formel Molybdänsäure und Oxalsäure zusammenwanderte, so bewirkte doch die bekannte Neigung der Ammoniumsalze<sup>2</sup> zur hydrolytischen Dissoziation so schwankende Werte für die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions, daß diese als wertlos

<sup>1</sup>  $\overset{\text{I}}{\text{R}} = \text{K.NH}_4$ ,  $\overset{\text{VI}}{\text{Ch}} = \text{M.W.}$

<sup>2</sup> Eine interessante Beobachtung wurde gemacht, als versucht wurde, zum Zwecke der Überführungsbestimmungen, ein Kaliumammoniumsalz der Oxalmolybdänsäure zu erhalten. Die Existenz eines derartigen Doppelsalzes erschien unzweifelhaft, da es ohne Schwierigkeit früher gelungen war, ein schön charakterisiertes Natriumammoniumsalz zu erhalten (*Diese Zeitschr.* 4, 366). Als zur Darstellung in derselben Weise wie beim Ammoniumnatriumdoppelsalz verfahren wurde, krystallisierte jedoch nicht das entsprechende Salz aus, sondern es schieden sich zunächst Nadeln des reinen Ammoniumsalzes ab, dann krystallisierten Mischkrystalle des Ammonium- und Kaliumsalzes aus, von denen z. B. ein Anschuß die Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 0.5\text{K}_2\text{O} \cdot 0.6\text{MO}_3 \cdot 0.6\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hatte. Verschiedene Wiederholungen des Versuches ergaben dasselbe negative Resultat. Dies Ergebnis ist eine Bestätigung des von J. W. RETGERS (*Zeitschr. phys. Chem.* 15, 529) ausgesprochenen Satzes: Daß isomorphe Körper sich nicht chemisch verbinden können, auf Grund dessen er die Existenz von wirklichen Kaliumammoniumdoppelsalzen für unmöglich erklärt (ebenda S. 533—534).

bezeichnet werden müssen. Bei zahlreichen Versuchen wurden folgende Werte erhalten:  $n=0.450, 0.480, 0.380, 0.336, 0.294$  (Anion).

Bei der Analyse des diesen Molybdänoxalaten analogen Kaliumwolframoxalates  $K_2O \cdot WO_3 \cdot C_2O_3 + H_2O$  fielen die analytischen Schwierigkeiten jedoch weg<sup>1</sup> und wurden daher hierbei zuverlässigere Überföhrungszahlen gefunden.

Lösung	Gewicht der Lösung	Gehalt vor der Elektrolyse			Gehalt nach der Elektrolyse				Veränderung durch Elektrolyse
		$C_2O_3$	$WO_3$	$K_2O$	$C_2O_3$	$WO_3$	$K_2O$ direkt	$K_2O$ red.	
Kathode	51.22 g	0.0836	0.2757	0.1078	0.0651	0.2117	0.1442	0.0650	$C_2O_3 : \pm 0.0185$
Anode	49.03 g	0.0796	0.2625	0.1027	0.0981	0.3265	0.0663	0.1455	$WO_3 : \pm 0.0640$
	100.25 g	0.1632	0.5382	0.2105	0.1632	0.5382	0.2105	0.2105	$K_2O : \pm 0.0428$

Ausgeschiedenes Ag = 0.1815 Äquiv. 0.0605  $C_2O_3$ , 0.1955  $WO_3$ , 0.0792  $K_2O$ .  
 $\frac{1}{2}$  Mol.  $C_2O_3$   $\frac{1}{2}$  Mol.  $WO_3$   $\frac{1}{2}$  Mol.  $K_2O$ .

Überföhrungszahlen für das Anion: 1. aus  $C_2O_3$   $n = \frac{185}{605} = 0.306$   
 2. aus  $WO_3$   $n = \frac{640}{1955} = 0.327$   
 3. aus  $K_2O$   $n = \frac{428}{792} = 0.540$

Diese Resultate beweisen wiederum die Komplexität der Säure, da die aus  $C_2O_3$  und  $WO_3$  berechneten Überföhrungszahlen gleich sind. Dagegen ist die aus  $K_2O$  berechnete Wanderungsgeschwindigkeit des Anions fast doppelt so groß. Ob man diese Erscheinung darauf zurückführen darf, daß bei der angewandten Konzentration der Lösung auch hier wie bei zweibasischen organischen Säuren<sup>2</sup> keine vollständige Dissoziation eingetreten ist, können erst weitere Versuche beweisen.

Die Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit für die Kalisalze dieses Typus ergaben

<sup>1</sup> Analyse vergl. *Diese Zeitschr.* 4, 358.

<sup>2</sup> Vergl. oben.

$v$	$\frac{1}{2}(\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MO}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O})$	$\frac{1}{2}(\text{K}_2\text{O} \cdot \text{WO}_3 \cdot \text{C}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O})$
250	107.09	104.2
500	112.8	110.7
1000	118.3	115.7
2000	128.1	120.2

Die starke Zunahme bei stärkerer Verdünnung spricht dafür, daß, da nach der OSTWALD'schen Regel die Zunahme bei zweibasischen Säuren für  $v_{32} - v_{1024}$  nur circa 20—26 sein darf, bei größeren Konzentrationen keine vollständige Dissoziation eingetreten ist, was obigen Befund bei der Bestimmung der Überführung bestätigen würde. Neue Leitfähigkeitsbestimmungen im Anschluß an die OSTWALD'schen Verdünnungen werden auch darüber Aufklärung bringen.

Die Konstitution der molybdänoxalsauren Salze dürfte nach diesen Ergebnissen zusammen mit den in der I. Mitteilung gewonnenen Resultaten sich etwas modifizieren, so daß sie die Konfiguration

$$\begin{array}{c} \text{COO} \\ | \\ \text{COO} \end{array} \rangle \text{MO} \langle \begin{array}{c} \text{OR} \\ \text{OR} \end{array}$$
 erhalten. Die der Wolframoxalate gestaltet sich natürlich entsprechend.

d)  $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MO}_3 + 3\text{aq.}$  Bestimmung der Überführung:<sup>1</sup>

Lösung	Gewicht der Lösung	Gehalt vor der Elektrolyse		Gehalt nach der Elektrolyse		Veränderung durch die Elektrolyse
		$\text{C}_2\text{O}_3$	$\text{MO}_3$	$\text{C}_2\text{O}_3$	$\text{MO}_3$	
Kathode	53.17	0.4363	0.8726	0.4023	0.8045	$\pm 0.0340 \text{ C}_2\text{O}_3$
Anode	53.51	0.4369	0.8738	0.4709	0.9419	$\pm 0.0681 \text{ MO}_3$
	106.68	0.8732	1.7464	0.8732	1.7464	

Abgeschiedenes Ag = 0.2530 g. Äquivalent: 0.0844  $\text{C}_2\text{O}_3$ , 0.1688  $\text{MO}_3$ .  
 $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{C}_2\text{O}_3$ ,  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{MO}_3$ .

<sup>1</sup> Auch hier mußte wegen hydrolytischer Dissoziation auf Bestimmung aus Ammoniak verzichtet werden.



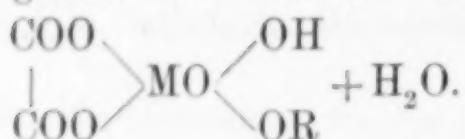
Überföhrungszahlen für das Anion: 1. aus  $C_2O_3$   $n = \frac{340}{844} = 0.40$ .

2. aus  $MO_3$   $n = \frac{681}{1688} = 0.40$ .

Die Komplexität des Salzes ist durch diese Ergebnisse erwiesen; die Wanderungsgeschwindigkeit stimmt annähernd mit den ungenauen beim vorigen molybdänoxalsauren Salzen erhaltenen Werten überein. — Die Leitfähigkeitsbestimmung des entsprechenden Kalisalzes  $K_2O \cdot 2MO_3 \cdot 2C_2O_3 + 3H_2O$ :

$v$	$\mu$
250	240
500	284.3
1000	331.4
2000	367.7

Die abnorme Zunahme zeigt an, daß hier ein saures Salz der Oxalmolybdänsäure vorliegt, wie auch in der ersten Mitteilung angenommen wurde. Die Konstitution der Körper ist demnach



e)  $(NH_4)_2O \cdot 2MO_3 \cdot C_2O_3$ . Bestimmung der Überföhrung:<sup>1</sup>

Lösung	Gewicht der Lösung	Gehalt vor der Elektrolyse		Gehalt nach der Elektrolyse		Veränderung durch die Elektrolyse
		$C_2O_3$	$MO_3$	$C_2O_3$	$MO_3$	
Kathode	53.02	0.2722	1.0888	0.2472	1.0121	$\pm 0.0250 C_2O_3$
Anode	57.78	0.2955	1.1820	0.3205	1.2050	
	110.80	0.5677	2.2708	0.5677	2.2171 <sup>2</sup>	

Ausgeschiedenes Ag = 0.2289. Äquivalent 0.0764  $C_2O_3$ .  
 $\frac{1}{2}$  Mol.  $C_2O_3$ .

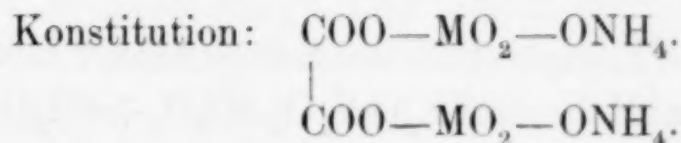
Überföhrungszahl für das Anion aus  $C_2O_3$   $n = \frac{250}{764} = 0.33$ .

<sup>1</sup> Ammoniak wegen hydrolytischer Spaltung nicht bestimmt.

<sup>2</sup> An  $MO_3$ -Verluste, daher Veränderung nicht bestimmbar.

Das Salz ist, wie schon in der I. Mitteilung hervorgehoben wurde, sehr zersetzlich, daher schied sich beim Lösen schon Molybdänsäure ab und die Überführung aus  $\text{MO}_3$  konnte nicht berechnet werden. Immerhin dürfte es unzweifelhaft komplex sein. Die Zersetzlichkeit des Körpers findet auch in dem starken Anwachsen der Leitfähigkeit ihren Ausdruck, da ein saures Salz nicht vorliegen kann.

$\kappa$	$\mu$
250	139.8
500	154.2
1000	173.1
2000	197.8



f)  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Bestimmung der Überführung:

#### Versuch I.

Lösung	Gewicht der Lösung	Gehalt vor der Elektrolyse		Gehalt nach der Elektrolyse		Veränderung durch die Elektrolyse
		$\text{C}_2\text{O}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{C}_2\text{O}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$	
Kathode	52.21	0.2276	0.1441	0.2129	0.1349	$\pm 0.0147 \text{ C}_2\text{O}_3$
Anode	49.33	0.2156	0.1365	0.2295	0.1454	$\pm 0.0092 \text{ V}_2\text{O}_5$
	101.54	0.4426	0.2806	0.4424	0.2803	

Ausgeschiedenes Ag = 0.03011. Äquivalent  $0.0400 \text{ C}_2\text{O}_3$ ,  $0.0254 \text{ V}_2\text{O}_5$ .  
 $\frac{2}{3} \text{ Mol. C}_2\text{O}_3$ ,  $\frac{1}{6} \text{ Mol. V}_2\text{O}_5$ .

Überführungszahlen für das Anion: 1. aus  $\text{C}_2\text{O}_3$   $n = \frac{147}{400} = 0.36$ .

2. aus  $\text{V}_2\text{O}_5$   $n = \frac{92}{254} = 0.36$ .

## Versuch II.

Lösung	Gewicht der Lösung	Gehalt vor der Elektrolyse		Gehalt nach der Elektrolyse		Veränderung durch die Elektrolyse
		C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Kathode	47.30	0.2018	—	0.1850	—	± 0.0168 C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Anode	56.55	0.2412	—	0.2581	—	
	103.85	0.4430	—	0.4431	—	

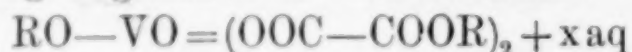
Abgeschiedenes Ag = 0.0971. Äquivalent 0.0432 C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Überführungszahl des Anion aus C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $n = \frac{168}{432} = 0.39$ .

Hierdurch ist die Komplexität des Salzes scharf bewiesen. Die für das entsprechende Kalisalz 3K<sub>2</sub>O.V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.4C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O erhaltenen Leitfähigkeitszahlen:

$v$	$\mu$
250	113.7
500	119.7
1000	123.5
2000	126.8

beweisen, daß ein neutrales Salz vorliegt und demgemäß dürfte die in der I. Mitteilung angenommene Konstitution:



begründet sein.

Die bisher angeführten Resultate bilden eine Bestätigung der schon in der I. Mitteilung ausgesprochenen und in dieser Arbeit wiederholten Ansichten über die Entstehungsweise komplexer Säuren, daß nämlich die Bildung derselben von den Affinitätsverhältnissen der Komponenten abhängig, der Salzbildung entspricht, indem der eine Teil dem anderen gegenüber die Rolle der Basis spielt, beide zusammen aber dann vermöge ihrer sauren Eigenschaften mit der durch diese Vereinigung noch nicht abgesättigten Avidität stärkeren Basen gegenüber als Säure fungieren.

Für Oxalsäure hat OSTWALD<sup>1</sup> die Affinitätskonstante  $K=10$  berechnet, und er sowohl wie BETHMANN<sup>2</sup> und WALDEN<sup>3</sup> haben ge-

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 5, 384.

Ebenda 8, 433—503.



zeigt, daß durch Eintritt anderer Elemente oder Radikale in das Molekül von Säuren je nach dem sauren oder basischen Charakter des Substituenten die Affinitätskonstante größer oder kleiner wird. Demgemäß müßte durch die stark saure Gruppe  $\text{MO}_3$  die Affinitätskonstante der Oxalsäure anwachsen, falls hierbei eine Art von Substitution, Addition oder, wie A. WERNER<sup>1</sup> in seiner neuesten Publikation „Über die Konstitution anorganischer Verbindungen“ für komplexe Säuren annimmt, „Einlagerung“ vorläge. Die Thatsache, daß aus Oxalsäure ( $K=10$ ) eine Oxalmolybdänsäure ( $K=0.14$ ) wird, scheint zu beweisen, daß durch die Molybdänsäure die Avidität der Oxalsäure zum größten Teile abgesättigt wird, ein der Salzbildung vollständig entsprechender Vorgang, so daß nur eine geringere un-abgesättigte Aviditätsmenge dem vereinigten Komplex zur Bildung von Salzen mit starken Basen übrig bleibt.

**2. Thonerde-, Chrom- und Eisenoxalate.** Der Bestimmung der Überführungszahlen dieser Verbindungen stellten sich noch weit größere Schwierigkeiten entgegen als bei den vorhergehenden Versuchen. Auch hier konnte der analytischen Schwierigkeiten halber nicht in sehr verdünnten Lösungen gearbeitet werden, ein Umstand, der schon KISTIAKOWSKI<sup>2</sup> verhinderte — der einzige Versuch, die Überführung derartiger komplexer Oxalate festzustellen, rührt von diesem Forscher her —, ein anderes Salz als das chromoxalsaure Silber zu untersuchen. Bei den angewandten Konzentrationen jedoch mußte es von vornherein mehr als zweifelhaft erscheinen, ob die Salze der zwei- und dreibasischen schwachen Säuren vollständig dissoziiert seien, entsprechend den schon oben zitierten Angaben OSTWALD's, eine Annahme, die sich auch bald bestätigte.

Ferner erwiesen sich diese Oxalate der Sesquioxyde der länger dauernden Einwirkung des elektrischen Stromes gegenüber, wie sie bei den Überführungsbestimmungen notwendig ist, nicht so beständig, wie die Molybdän- und Wolframoxalate. Es trat allmählich an der Anode eine Oxydation der Oxalsäure<sup>3</sup> zu Kohlensäure ein, es schied sich außerdem bei den Aluminiumoxalaten Thonerde ab, bei den Chromoxalaten bildete sich ein Chromat, bei den Eisenoxalaten trat an der Kathode Reduktion des Eisenoxydes ein. Alle

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 9, 415.

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 6, 104.

<sup>3</sup> Hierauf weist schon CLASSEN: Quant. Analyse durch Elektrolyse (S. 6) bei Eisen- und Thonerdeoxalaten hin.

diese Umstände machten genaue Analysen fast unmöglich, so daß den folgenden Überführungszahlen kein zu großer Wert beigelegt werden darf. Es sollen von sehr zahlreichen Versuchen aus diesen Gründen nur die leidlich stimmenden angeführt werden, die wenigstens die komplexe Natur der beschriebenen Körper außer Frage stellen. Bessere Resultate wurden mit der Leitfähigkeitsbestimmung erzielt.

a) Verbindungen des Typus  $\overset{\text{III}}{\text{M}}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3$ .<sup>1</sup> Die Überführungsbestimmung wurde in einer Lösung des Thonerdeoxalates auszuführen versucht, die 2.07 % der Verbindung gelöst enthielt; es entspricht dies einer Verdünnung von 1 g-Äquivalent auf 5.34 l. Die Lösung leitete so außerordentlich schlecht, daß der Strom nach  $13\frac{3}{4}$  stündigem Durchleiten im Silbervoltameter nur 0.3502 g Ag abgeschieden hatte, während sonst bei den anderen Körpern der Versuch mit demselben Strome schon nach 3—4 Stunden beendet war. Bei der Analyse zeigte sich, daß sich bedeutende Oxalsäuremengen in Kohlensäure zersetzt und Thonerde abgeschieden hatten. Wurde in verdünnteren Lösungen gearbeitet, so trat, wie qualitative Versuche zeigten, eine sofortige noch stärkere Zersetzung der Oxalsäure ein. Demnach konnten mit der Thonerdeverbindung weder befriedigende Überführungs- noch Leitfähigkeitszahlen erhalten werden.

Auch die Chromverbindung eignete sich — obgleich sie dem elektrischen Strome gegenüber etwas beständiger ist, nicht zu Überführungsbestimmungen, da bei längerem Durchleiten auch hier Zersetzung der Oxalsäure eintrat. Bei schnellem Arbeiten konnten aber hier wenigstens zuverlässige Leitfähigkeitsbestimmungen ausgeführt werden, die für die Verbindung  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_3$  folgende Resultate ergaben:

$v$	$\mu$
250	81.4
500	82.2
1000	85.25
2000	88.9

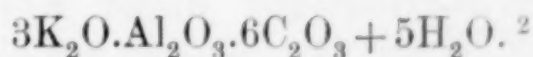
Aus diesen Ergebnissen läßt sich kein endgültiger Schluß ziehen, ob diese Körper als freie komplexe Säuren oder, wie im Anfang dieser Arbeit aus den Umsetzungen gefolgert ist, als das

<sup>1</sup>  $\overset{\text{III}}{\text{M}} = \text{AlCr}$ . Die Eisenverbindung konnte der leichten Zersetzbarkeit halber natürlich nicht untersucht werden.

Chromoxyd- bzw. Thonerdesalz einer Chrom- bzw. Thonerdeoxalsäure anzusprechen sind. Die geringe Leitfähigkeit kann ebenso gut für die erste wie zweite Annahme sprechen, da einerseits die freie Chromoxalsäure als Säure mit voraussichtlich geringen Affinitätskoeffizienten nur schwach dissoziieren dürfte und andererseits auch wohl ein Chromsalz einer so schwachen Säure nur niedrige Leitfähigkeit zeigen kann. Hierüber werden aber wohl noch weitere Bestimmungen Aufklärung bringen, die in Lösungen, welche die Komponenten im Verhältnisse  $\text{Cr}_2\text{O}_3:6\text{C}_2\text{O}_3$  enthalten, ausgeführt werden, wobei sich wohl zeigen wird, ob die in festem Zustande nicht existenzfähige freie Säure  $\text{Cr} \equiv (\text{COO}-\text{COOH})_3$  wenigstens in Lösung vorhanden ist.

b) Verbindungen des Typus  $3\overset{\text{I}}{\text{R}}_2\text{O}.\overset{\text{III}}{\text{M}}_2\text{O}_3.6\text{C}_2\text{O}_3$ . Von dieser Verbindungsklasse wurde die Überführung der thonerdeoxalsauren und chromoxalsauren Kalis bestimmt, während das entsprechende Eisensalz aus den eben angeführten Gründen nicht untersucht werden konnte. Die Leitfähigkeit aller drei Salze wurde bestimmt.

Hierbei konnten Vergleiche angestellt werden, da KISTIAKOWSKI<sup>1</sup> die Überführung des entsprechenden chromoxalsauren Silbers für sehr verdünnte Lösungen und die Leitfähigkeit des Salzes  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  bestimmt hat.



Lösung	Gewicht der Lösungen	Gehalt vor der Elektrolyse $\text{C}_2\text{O}_3$	Gehalt nach der Elektrolyse $\text{C}_2\text{O}_3$	Veränderung durch die Elektrolyse
Kathode	50.42	0.5264	0.3780	$\pm 0.1483 \text{ C}_2\text{O}_3$
Anode	50.26	0.5181	0.6664	
	100.68	1.0445	1.0444	

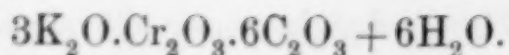
Im Silbervoltameter abgeschiedenes Ag 0.4425. Äquivalent  $0.2950 \text{ C}_2\text{O}_3$ .  
 $1\text{Ag} = 1\text{C}_2\text{O}_3$ .

Hieraus berechnet sich  $n = \frac{1483}{2950} = 0.50$ .  
 Anion

<sup>1</sup> l. c.

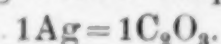
<sup>2</sup> Es konnten nur Oxalsäurebestimmungen durch Titration ausgeführt werden.





Lösung	Gewicht der Lösungen	Gehalt vor der Elektrolyse $\text{C}_2\text{O}_3$	Gehalt nach der Elektrolyse $\text{C}_2\text{O}_3$	Veränderung durch die Elektrolyse
Kathode	55.80	0.4955	0.3686	$\pm 0.1269 \text{ Cr}_2\text{O}_3$
Anode	54.75	0.4886	0.6155	
	100.55	0.9841	0.9841	

Im Silbervoltameter abgeschiedenes Ag 0.5951. Äquivalent 0.3902  $\text{C}_2\text{O}_3$ .



Hieraus berechnet sich  $n = \frac{1269}{3902} = 0.33$ .  
Anion

KISTIAKOWSKI findet aus seinen Bestimmungen sehr verdünnter Silberchromoxalatlösungen die Überführung des Anions  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 = 0.58$ . Hieraus geht hervor, daß die obigen Werte, die der analytischen Schwierigkeiten halber aus konz. Lösungen gewonnen werden mußten, zu niedrig, und daß folglich dreibasische Salze in diesen Lösungen noch nicht ganz dissoziiert sind. Das Thonerdeoxalat scheint leichter zu dissoziieren als das Chromsalz.

Die Leitfähigkeitsbestimmung dieser Körper ergab folgende Werte:

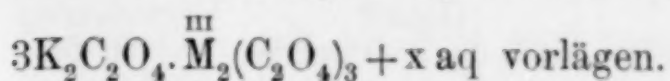
$v$	$\frac{1}{3}(\text{Al} \equiv [\text{OOC}-\text{COOK}]_3 + 2\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O})$	$\frac{1}{3}(\text{Cr} \equiv [\text{OOC}-\text{K}]_3 + 3\text{H}_2\text{O})$	$\frac{1}{3}(\text{Fe} \equiv [\text{OOC}-\text{COOK}]_3 + 3\text{H}_2\text{O})^1$
250	114.9	107.9	113.2
500	120.0	111.7	117.5
1000	125.4	118.8	120.1
2000	131.9	122.0	122.4

$v$	$\text{Cr} \equiv (\text{OOC}-\text{COOK})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (KISTIAKOWSKI <sup>1)</sup> )
263	109.4
502	114.0
1230	117.0
2440	119.7
13000	122.0

Diese Werte bestätigen die vollkommene Analogie der drei Salze und beweisen wiederum ihre Komplexität, da naturgemäß das Leitungsvermögen ein viel größeres sein müßte, falls der

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 6, 178.

alten Auffassung entsprechend Doppelsalze der Zusammensetzung



Die für das chromoxalsaure Kali gefundenen Werte differieren wesentlich von den Zahlen KISTIAKOWSKI's. KISTIAKOWSKI berechnete jedoch aus der Wanderungsgeschwindigkeit  $\mu_{\infty} = 128$  und findet bei einer so starken Verdünnung wie 13000 l nur 122. Vorliegende Bestimmungen, die bei 2000 l schon 122 ergaben, scheinen dem berechneten Werte näher zu kommen.

Endlich sei hier noch auf die Farbenerscheinungen bei der Elektrolyse der Chromoxalate hingewiesen, die sowohl bei diesem Salze wie bei allen folgenden Versuchen beobachtet wurden. Wie die Lösungen auch ursprünglich gefärbt waren, bei der Elektrolyse trat alsbald an der Kathode intensive, stets zunehmende Grünfärbung, an der Anode Purpurrotfärbung auf; d. h. die Basizität der Lösung liefs die Farbe des Chromoxydes hervortreten, während die Rotfärbung eine Funktion der Acidität war.<sup>1</sup>

Sämtliche Versuche von den Verbindungstypen  $2\frac{1}{2}\overset{\text{I}}{\text{R}}\text{O} \cdot \overset{\text{III}}{\text{M}}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{C}_2\text{O}_3 + x \text{ aq}$  und  $2\overset{\text{I}}{\text{R}}_2\text{O} \cdot \overset{\text{III}}{\text{M}}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3 + x \text{ aq}$  die Überführung oder Leitfähigkeit zu bestimmen, schlugen fehl, da die Körper sich in Lösung sehr schnell zersetzten und so in jeder Beziehung unbrauchbare Werte lieferten.

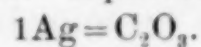
Dagegen waren beim Chrom und der Thonerde wenigstens die Körper  $\overset{\text{I}}{\text{R}}_2\text{O} \cdot \overset{\text{III}}{\text{M}}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3 + x \text{ aq}$  ihrer Beständigkeit in Lösung halber zu den Versuchen sehr brauchbar. Die Resultate der Überführung waren aber auch hier der oben angeführten Gründe halber nicht sehr zuverlässig. Es mußte in konzentrierteren Lösungen gearbeitet werden, da die analytischen Schwierigkeiten sehr groß waren; aber selbst dann waren die Versuche beim Chromsalze wenigstens erschwert, da hier in noch immer für Analysen recht verdünnten Lösungen Chromoxyd, chromsaures Kali und Oxalsäure genau zu trennen und zu bestimmen waren, so daß auf die Anführung der Ergebnisse verzichtet werden muß.

Für das Thonerdesalz  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3 + 7\frac{1}{2}$  wurden folgende Werte erhalten:

<sup>1</sup> Über die optischen Eigenschaften der Chromoxalate, besonders die Absorptionsspektren der Lösung, hat LAPRAIK (*Journ. pr. Chem.* 47, 305—342) interessante Versuche veröffentlicht.

Lösung	Gewicht der Lösungen	Gehalt vor der Elektrolyse $C_2O_3$	Gehalt nach der Elektrolyse $C_2O_3$	Veränderung durch die Elektrolyse
Kathode	51.23	0.3953	0.2385	$\pm 0.1568 C_2O_3$
Anode	51.30	0.3918	0.5485	
	102.53	0.7871	0.7870	

Im Silbervoltameter ausgeschiedenes  $Ag = 0.3031$ . Äquivalent  $0.4040 C_2O_3$ .

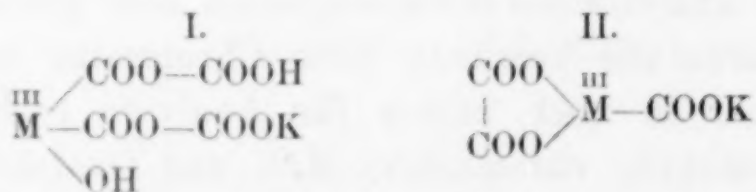


Hieraus berechnet sich  $n = \frac{1568}{4040} = 0.39$ .  
Anion.

Die Leitfähigkeitsbestimmung der Chrom- und Thonerdeverbindung — die Eisenverbindung konnte ihrer oben schon erwähnten Zersetzlichkeit halber nicht untersucht werden — ergaben die Werte:

$v$	$\frac{1}{2}(K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4C_2O_3 + 7\frac{1}{2}H_2O)$	$\frac{1}{2}(K_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 4C_2O_3 + 10H_2O)$
250	61.1	75.9
500	69.25	78.6
1000	72.52	80.6
2000	75.24	82.8

Aus den niedrigen Leitfähigkeitswerten dieser Salze lassen sich unzweifelhafte Schlüsse auf ihre Konstitution ziehen. Dafs die Salze komplex sind, erscheint darnach unzweifelhaft, denn als Doppelsalze von der Konstitution  $K_2C_2O_4 \cdot \overset{III}{M}_2(C_2O_4)_3$  des sehr stark leitenden oxalsauren Kalis<sup>1</sup> müßten sie weit höhere Werte ergeben. Wie schon oben ausgeführt, sind für diese Körper nur zwei Konstitutionsformeln möglich:



von denen I. das saure Salz einer zweibasischen Säure darstellt, während II. das neutrale einer einbasischen Säure ist. Nun sind

<sup>1</sup> KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* 6, 1) giebt für  $K_2C_2O_4$  an:

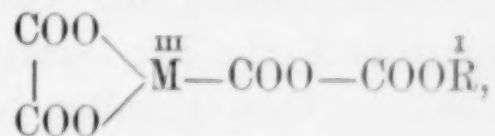
$v$	$\mu$
1.33	127.9
2	137.6
4	149.2



alle sauren Salze zweibasischer Säuren schon in konzentrierteren Lösungen, als sie hier angewendet wurden, sehr stark dissoziiert, und haben demgemäß sehr große, mit steigender Verdünnung schnell anwachsende Leitfähigkeitswerte,<sup>1</sup> so daß hier wohl unzweifelhaft keine sauren, sondern neutrale Salze vorliegen. — Wenn nun auch die vorliegenden Versuche nicht im Anschluß an die OSTWALD'schen Verdünnungen ausgeführt<sup>2</sup> sind, so daß sich die Basizität nicht direkt nach der OSTWALD'schen Regel bestimmen läßt, so sei doch folgende Nebeneinanderstellung gestattet.

No.	Salz	$\mu_{250}$	$\mu_{2000}$	$\mu_{2000} - \mu_{250}$
1	$\text{Al} \equiv (\text{COO} - \text{COOK})_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	114.9	131.9	17.0
2	$\begin{array}{c} \text{COO} \\   \\ \text{COO} \end{array} \text{MO} \begin{array}{c} \text{OK} \\   \\ \text{OK} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$	104.2	120.2	16.0
3	$\begin{array}{c} \text{COO} \\   \\ \text{COO} \end{array} \text{Al} - \text{COO} - \text{COOK} + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	68.1	75.2	7.1
4	$\begin{array}{c} \text{COO} \\   \\ \text{COO} \end{array} \text{Cr} - \text{COO} - \text{COOK} + 10\text{H}_2\text{O}$	75.9	82.8	6.9
5	$\begin{array}{c} \text{COO} \\   \\ \text{COO} \end{array} \text{MO} \begin{array}{c} \text{OK} \\   \\ \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$	240.0	367.7	127.7

No. 1 ist unzweifelhaft ein dreibasisches Salz, No. 2 ein neutrales zweibasisches, No. 5 ein saures Salz. Angesichts dieser Werte darf man wohl die vorliegenden Körper als neutrale einbasische Salze ansprechen und ihnen die Konstitution



entgegen den Ansichten von E. A. WERNER,<sup>3</sup> zuschreiben. Diese Auffassung ist auch für die Betrachtungsweise der Verbindungen  $2\text{R}_2\text{O}^{\text{I}} \cdot \text{M}_2\text{O}_3^{\text{III}} \cdot 4\text{C}_2\text{O}_3$  sowohl, wie auch der merkwürdigen Erscheinungen beim Übergang dieser beiden Körperklassen in einander von großer Bedeutung.

<sup>1</sup> Vergl. OSTWALD, *Lehrbuch d. allgem. Chemie* 2, 723—772.

<sup>2</sup> Diese Versuche sind in Angriff genommen.

<sup>3</sup> l. c.

Für die Körper von der Zusammensetzung  $2\overset{\text{I}}{\text{R}_2\text{O}}.\overset{\text{III}}{\text{Cr}_2\text{O}_3}.4\text{C}_2\text{O}_3$  hatte sich naturgemäß die Konstitution  $\overset{\text{III}}{\text{M}}=\overset{\text{OH}}{\text{OOC}}-\text{COOR})_2$  ergeben. Hätten die Verbindungen  $\text{R}_2\text{O}.\overset{\text{III}}{\text{M}_2\text{O}_3}.4\text{C}_2\text{O}_3$  die obige Konstitutionsformel I, also die saurer zweibasischer Salze gehabt, so wären diese Verbindungen direkt als die entsprechenden neutralen Salze aufzufassen gewesen. Dies hätte einer Reaktion zwar entsprochen, nämlich der direkten Bildung der Verbindungen  $2\overset{\text{I}}{\text{R}_2\text{O}}.\overset{\text{III}}{\text{M}_2\text{O}_3}.4\text{C}_2\text{O}_3$  aus  $\text{R}_2\text{O}.\overset{\text{III}}{\text{M}_2\text{O}_3}.4\text{C}_2\text{O}_3$  durch Zusatz von Alkali, z. B. der schon von E. A. WERNER ausgeführten Darstellung des grünen chromoxalsauren Kalis aus dem roten.<sup>1</sup> Alle übrigen Beobachtungen würden aber mit dieser Auffassung nicht übereinstimmen. 1. Die Verbindung  $2\overset{\text{I}}{\text{R}_2\text{O}}.\overset{\text{III}}{\text{M}_2\text{O}_3}.4\text{C}_2\text{O}_3$  sind außerordentlich unbeständige Körper, die sich in Lösung so schnell zersetzen, daß sogar keine Leitfähigkeitsbestimmungen derselben möglich sind, während die Verbindungen  $\text{R}_2\text{O}.\overset{\text{III}}{\text{M}_2\text{O}_3}.4\text{C}_2\text{O}_3$  sehr beständig sind. 2. Die Verbindungen  $\text{R}_2\text{O}.\overset{\text{III}}{\text{M}_2\text{O}_3}.4\text{C}_2\text{O}_3$  können nicht direkt durch Einwirkung von Mineralsäuren aus den Verbindungen  $2\overset{\text{I}}{\text{R}_2\text{O}}.\overset{\text{III}}{\text{M}_2\text{O}_3}.4\text{C}_2\text{O}_3$  erhalten werden. Beim Zusatz von HCl zu einer Lösung von  $2\text{K}_2\text{O}.\text{Cr}_2\text{O}_3.4\text{C}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  z. B. blieb die Lösung grün,<sup>2</sup> gab beim Eindampfen einen grünen, nicht krystallisierenden Syrup, der erst bei längerem Stehen auf einmal unter Farbenänderung in Rot leicht flüssig wurde und dann das schön krystallinische Salz  $\text{K}_2\text{O}.\text{Cr}_2\text{O}_3.4\text{C}_2\text{O}_3 + 10\text{aq}$  ausschied. Ein ähnliches Verhalten trat ein, wenn versucht wurde, das rote Salz aus den Komponenten  $\text{Cr}_2\text{O}_3.3\text{C}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}.\text{C}_2\text{O}_3$  durch Eindampfen zu erhalten. 3. Wird eine Lösung der Chromoxalate  $\text{R}_2\text{O}.\text{Cr}_2\text{O}_3.4\text{C}_2\text{O}_3$ , die eine purpurrote Farbe hat, erhitzt, so nimmt sie eine tief grünrote Farbe an, die beim Erkalten bleibt. Beim Einengen wird aus einer solchen Lösung nicht direkt das Salz zurückerhalten, sondern dasselbe bildet sich erst wieder unter den obigen Erscheinungen.

Alle diese Thatsachen erklären sich nun leicht und ungezwungen, nachdem für das rote Chromoxalat<sup>3</sup> die Konstitution

<sup>1</sup> Vergl. S. 198.

<sup>2</sup> Vergl. S. 209.

<sup>3</sup> Die weitere Beweisführung ist der Bequemlichkeit halber für die Chromoxalate durchgeführt; dasselbe gilt natürlich auch für die Thonerdeoxalate.

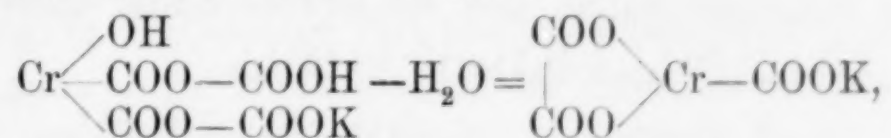
$\begin{array}{c} \text{COO} \\ | \\ \text{COO} \end{array} \text{Cr} - \text{COO} - \text{COOK} + 10\text{aq}$  als neutrales Salz einer vorläufig noch hypothetischen einbasischen Säure nachgewiesen ist.

Durch Zusatz von 1 Molekül Ätzkali tritt naturgemäß gleichsam eine Verseifung, eine Aufspaltung der einen Bindung der doppelt gebundenen Oxalsäuregruppe ein und es entsteht nunmehr

$\text{Cr} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{COO} - \text{COOK} \end{array}_2$ , das neutrale Salz einer zweibasischen Säure. Wird dieses mit 1 Mol. Salzsäure behandelt, so wird sich das saure

Salz der zweibasischen Säure bilden:  $\text{Cr} \begin{array}{l} \text{HO} \\ \diagup \\ \text{COO} - \text{COOH} \\ \diagdown \\ \text{COO} - \text{COOK} \end{array}$ , das offen-

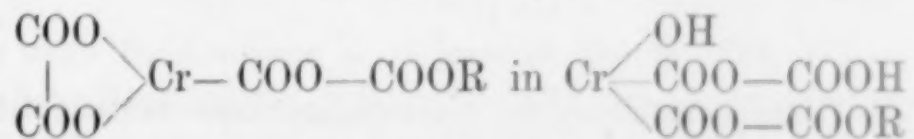
bar eine nicht krystallisierende Verbindung ist und beim Stehen in seiner konz. Lösung allmählich unter Wasseraustritt in das neutrale Salz der einbasischen Säure übergeht:



daher der plötzliche Übergang des nicht krystallisierenden Syrups in eine leicht flüssig krystallisierende Lösung.

Ähnlich wie Alkali wirkt Wasser in der Siedehitze „verseifend“ auf das rote Salz. Aus dem neutralen einbasischen Salz wird in der Lösung durch Wasseraufnahme das saure zweibasische, wie schon die Farbenänderung zeigt, und dies verwandelt sich erst unter Eintritt der obigen Erscheinungen zurück.

Auch bei langsamem Erhitzen der trockenen Salze geht ein Teil des Krystallwassers in Konstitutionswasser über, das dann erst bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung der ganzen Verbindung entweicht. Das rote Chromoxalat hatte bei Konstitutionswasserbestimmungen bei 120° eine grüne Farbe angenommen und zeigte dabei, wie oben angeführt, noch einen Wassergehalt von 2 Mol. auf die Molekularformel berechnet. Es hatte auch hier bei der hohen Temperatur das Wasser chemisch eingewirkt und den Übergang von

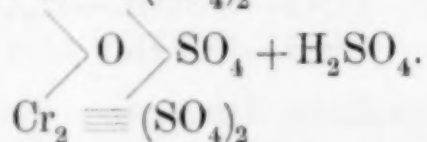


bewirkt. Dasselbe trat natürlich bei den entsprechenden Thonerdeoxalaten ein; daher auch dort die auf die zweite Konstitutions-

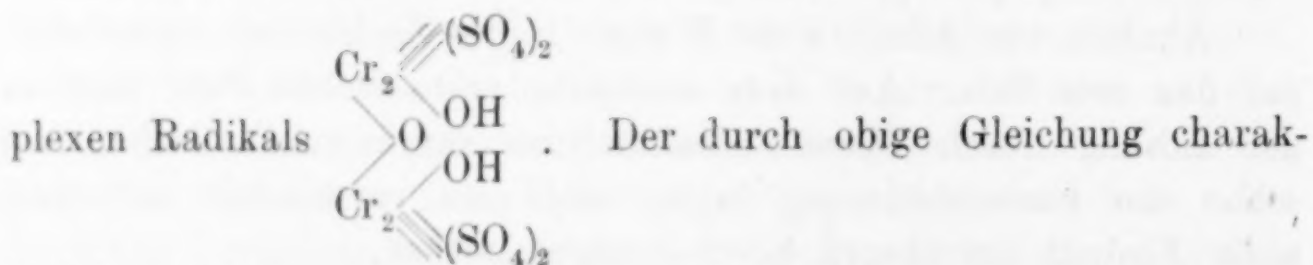


formel stimmenden Werte der Wasserbestimmungen, Ähnliche Beobachtungen hat RECOURA bei seinen Chromsulfaten gemacht.

Es sei hier zum Schluß noch auf das analoge, schon vielfach untersuchte Verhalten anderer Chromoxydsalze hingewiesen, bei denen man schon wiederholt derartige Übergänge auf verschiedene Hydratation des Oxyds zurückführen wollte, ohne daß ein scharfer Konstitutionsbeweis bisher geglückt wäre, da das Verhalten dieser Körper, bei denen vielfache noch nicht festgestellte Übergänge von „komplexen Salzen“ in „Doppelsalze“ und umgekehrt vorkommen, in Lösungen die Anwendung der physikalischen Untersuchungsmethoden wesentlich kompliziert.<sup>1</sup> RECOURA hat in seinen schon wiederholt citierten interessanten Untersuchungen<sup>2</sup> unter anderem nachgewiesen, daß beim Erhitzen einer Lösung von violetterm Chromsulfat auf 100° unter Abspaltung von 1 Molekül Schwefelsäure aus 2 Moleküle violetterm Sulfat sich ein grünes Sulfat bildet nach der Gleichung  $2\text{Cr}_2 \equiv (\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr} \equiv (\text{SO}_4)_2$

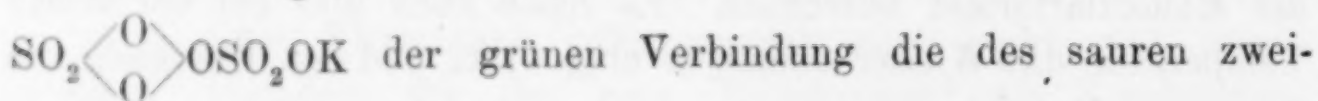


Dieses Sulfat hält er für das schwefelsaure Salz eines kom-



terisierte Vorgang entspricht ganz den bei den Chromoxalaten gemachten Beobachtungen.

Noch wesentlich einleuchtender tritt die Analogie bei den Chromalaunen hervor. Der Übergang des violetten Chromalauns beim Erhitzen seiner Lösung in grünen Alaun ist eine altbekannte Erscheinung. Dem in der violetten Lösung enthaltenen Körper würde den Chromoxalaten analog eine Konstitution eines neutralen einbasischen Salzes



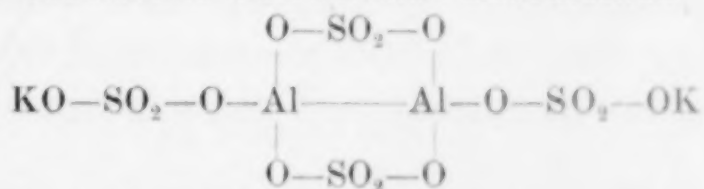
<sup>1</sup> Für die Zusammenstellung der einschlägigen, sehr umfangreichen Literatur vergl. KURNAKOW: Über den Einfluß der Hydratation auf die Löslichkeit. *Diese Zeitschr.* 8, 109.

<sup>2</sup> *Ann. chim. phys.* [7] 4, 1–34.

basischen Salzes  $\text{Cr} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \text{O} - \text{SO}_2\text{OH} \\ \diagdown \text{O} - \text{SO}_2\text{OK} \end{array}$  zukommen.<sup>1</sup> Der Übergang wäre

hier ebenso wie bei den Oxalaten durch den verseifenden Einfluss des Wassers bei höherer Temperatur zu erklären. Die schnellere Rückverwandlung von Form II zu Form I beim Abkühlen — bei den Oxalaten tritt sie erst nach wochenlangem Stehen ein — entspricht der großen Neigung der Schwefelsäure zu Kondensationen. Diese Annahme hat nun ganz neuerdings durch sehr interessante Versuche von VIRGILIO MONTI<sup>2</sup> eine wesentliche Stütze erfahren. Verfasser untersuchte das physikalische Verhalten der verschiedenfarbigen Alaunlösungen, und konnte zwar bei den meisten Konstanten — Brechungsindex, Ausdehnungskoeffizienten, Gefrierpunkt — der Kleinheit der Differenzen halber keine sicheren Verschiedenheiten feststellen, erhielt aber bei der Bestimmung der äquivalenten Leitfähigkeit sehr befriedigende Resultate, da die grüne Lösung stets sehr bedeutend stärker leitete als die violette und bei der Rückverwandlung in die letztere ihre starke Leitfähigkeit einbüßte. Dies entspricht ganz obiger Annahme: auf der einen Seite das zweibasische saure, auf der anderen das einbasische neutrale Salz.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Es ist hier auf das analoge Verhalten der Chromoxalate und der Alaune hingewiesen, ohne daß deshalb verkannt ist, daß es nach den bisherigen Forschungen noch nicht angängig ist, die Alaune als komplexe Verbindungen zu betrachten. Hierüber können erst systematische Bestimmungen der Leitfähigkeit und Überführung die Entscheidung bringen. Immerhin möge erwähnt werden, daß trotz einiger Leitfähigkeitsbestimmungen KISTIAKOWSKI'S (*Zeitschr. Phys. Chem.*, 6, 103), die für den Thonerdekalialaun die Konstitution eines Doppelsalzes ergaben, C. W. BLOMSTRAND dieser Verbindung die Konstitution  $\text{SO}_2 < \text{O} > \text{Al} - \text{OSO}_2 - \text{OK}$  zuschreibt (*Diese Zeitschr.* 1, 19) — ganz entsprechend der oben für den violetten Chromalaun angenommenen Formel —, die er mit dem Verhalten als Doppelsalze vereinbar hält. HORSTMANN (GRAHAM-OTTO), 5. Aufl. [2] 1, 315 giebt dem Alaun unter Zugrundelegung eines vierwertigen Aluminiums eine ähnliche Konstitution:



<sup>2</sup> *Atti della R. Accademia de Scienze di Torino* 1894, 704.

<sup>3</sup> Ähnliche Beziehungen, wie sie hier für das Chromsulfat entwickelt sind, scheinen zwischen den beiden isomeren Chromchloriden zu bestehen. Die Litteratur über diesen Gegenstand ist sehr umfassend, doch scheint vor allem eine neuere Arbeit von PICCINI (*Diese Zeitschr.* 8, 115—120) dafür zu

Nachdem in den vorliegenden Versuchen nachgewiesen ist, daß die Bildung komplexer Verbindungen und weiterhin die Mannigfaltigkeit und Beständigkeit der entstehenden Verbindungen eine Funktion der Affinität der Komponenten ist, wird nunmehr zu untersuchen sein, ob ähnliche Beziehungen, wie sie hier für die analogen Oxyde verwandter Elemente nachgewiesen sind, auch bei den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Elementes bestehen. Versuche mit Antimonsäure, antimoniger Säure, Arsensäure, arseniger Säure sind im Gange.<sup>1</sup>

Ferner sind auch bereits analoge Versuche mit anderen organischen Säuren, zunächst der Weinsäure in Angriff genommen, die bei der Einwirkung von Metallsäuren, wie Wolfram- und Molybdänsäure, schon zur Auffindung einer Reihe neuer, wenn auch weniger gut charakterisierter Körper, als die entsprechenden Oxalate es sind, geführt haben.

Es ist dem Verfasser eine angenehme Pflicht, Herrn Dr. VICTOR KAUFMANN auch an dieser Stelle für seine thätige Hilfe bei der analytischen Ausarbeitung der vorliegenden Versuche seinen besten Dank zu sagen.

sprechen, daß das grüne Chlorid als das Chlorhydrat einer chlorierten Base

Cr  $\begin{cases} \text{OHHCl} \\ \text{OHHCl} \\ \text{Cl} \end{cases}$  betrachtet werden kann, daß beim Erhitzen unter Wasseraustritt

in das eigentliche Chlorid  $\text{CrCl}_3$  übergeht. Schon PELIGOT (*Journ. pr. Chem.*, 37, 475) faßte das grüne Chromchlorid in ähnlicher Weise auf, indem er meinte, daß es in Lösung sich in Oxydchlorid und Salzsäure  $\text{CrOCl}_2$ ,  $\text{HCl}$  zersetzt. Vergl. auch hierzu WERNER, „Die Konstitution anorganischer Verbindungen“ (*Diese Zeitschr.* 3, 292), der von seiner Konstitutionstheorie ausgehend, zu ähnlichen Folgerungen kommt.

<sup>1</sup> Mit der Bearbeitung dieses Themas ist Herr cand. phil. K. BIERBRAUER beschäftigt.

*Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, Berlin N, 15. Oktober 1895.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Oktober 1895.



## Jodometrische Bestimmung der selenigen Säure und der Selensäure.

Von

F. A. GOOCH und A. W. PEIRCE.<sup>1</sup>

In einer früheren Mitteilung aus unserem Laboratorium<sup>2</sup> wurde gezeigt, daß ein einfaches Behandeln von seleniger Säure mit angesäuerter Jodkaliumlösung, wie MUTHMANN und SCHÄFER vorschlagen,<sup>3</sup> nicht genügt, um diejenige Menge Jod frei zu machen, welche der Annahme entsprechen würde, daß alles Selen der selenigen Säure zu freiem Selen reduziert wird. Andererseits fanden wir, daß eine quantitative Abgabe von Jod erfolgt, wenn die Lösung unter bestimmten Bedingungen destilliert wird. Doch bleibt hierbei ein kleiner Teil des Jod im Rückstande, und es wird daher eine doppelte Jodbestimmung im Destillat und im Rückstande notwendig. Obgleich die Methode gute analytische Resultate giebt und durchaus nicht schwer auszuführen ist, so würde es doch bedeutend bequemer und vorteilhafter sein, wenn die ganze Jodmenge auf einmal im Rückstand bestimmt werden könnte. Wir haben daher versucht, für den vorliegenden Fall ein Prinzip in Anwendung zu bringen, welches in unserem Laboratorium bezüglich einer anderen Methode, der Bestimmung von Chloraten,<sup>4</sup> ausgearbeitet wurde.

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von EDMUND THIELE, München.

<sup>2</sup> GOOCH und REYNOLDS, *Diese Zeitschr.* 10, 248.

<sup>3</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1008.

<sup>4</sup> GOOCH und SMITH, *Amer. Journ. Sc. [Sill.]* 42, 220.

Wenn man eine Lösung von Arsensäure mit Jodkalium und Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen erhitzt, so wird die Arsensäure unter Freiwerden von Jod zu arseniger Säure reduziert.<sup>1</sup> Ist die Arsensäure im Überschuss, so wird alles Jod frei und die Menge des Jod läßt sich aus der Menge der gebildeten arsenigen Säure bestimmen, indem die alkalisch gemachte Lösung mit Normaljodlösung titriert wird. Die verbrauchte Menge Jod entspricht genau dem durch den Reduktionsprozeß frei gewordenen Jod. Wenn nun aber zugleich eine andere, leichter als die Arsensäure reduzierbare Substanz zugegen ist, so wird diese natürlich an der Reduktion durch die Jodwasserstoffsäure teilnehmen, und es wird entsprechend weniger arsenige Säure gebildet werden. Wird z. B. eine Lösung, welche ein Chlorat, Arsensäure, Jodkalium und Schwefelsäure enthält, unter bestimmten Bedingungen erhitzt, so kann man nach Titration der gebildeten arsenigen Säure und aus dem bekannten Gehalt an Jodkalium berechnen, wie viel Chlorat die Mischung enthielt. Wir glaubten nun, was auch durch die nachfolgenden Bestimmungen bestätigt wurde, daß sich selenige Säure unter denselben Verhältnissen ebenso verhalten würde.

Reines Selendioxyd erhielten wir durch Oxydation von reinem Selen mit starker Salpetersäure, Abdampfen der Lösung, Lösen des Rückstandes in Wasser, Versetzen mit Ätzbaryt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte, Abfiltrieren, Eindampfen der Lösung und wiederholte Sublimation des Rückstandes im Sauerstoffstrom, bis das Sublimat rein weiß war. Von dem so erhaltenen Selendioxyd wurde eine Normallösung dargestellt, von welcher für die Versuche einzelne Portionen abgemessen und gewogen wurden. Zu jeder abgewogenen Portion wurde in einem Erlenmeyerkolben von 300 ccm Inhalt eine abgewogene Menge von Jodkalium (etwas mehr als die theoretisch erforderliche Menge) in einer entsprechend konz. Lösung, deren Reduktionsvermögen gegen Arsensäure unter den Versuchsbedingungen bekannt war, hinzugefügt. Schließlich wurde noch eine Lösung, die ungefähr 2 g saures arsensaures Kalium enthielt, und 20 ccm halbverdünnter Schwefelsäure zugesetzt.

Um einem mechanischen Verlust vorzubeugen, liefs man eine kurz abgeschnittene Trockenröhre mit dem weiten Ende in den Hals

<sup>1</sup> GOOCH und BROWNING, *Diese Zeitschr.* 4, 178; 398 R.

der Flasche hereinhängen, und versah die Lösung zum Zwecke ruhigen Kochens mit einigen Siedesteinchen. Die Lösung blieb solange im Kochen, bis das ursprüngliche Volum von ungefähr 100 ccm auf 35 ccm verringert war. Diese Konzentration war erforderlich, wenn die Reaktion vollständig verlaufen sollte. Die zurückbleibende Lösung wurde gekühlt, mit Ätzkali fast neutralisiert und so viel konz. Kaliumbikarbonatlösung hinzugefügt, daß 20 ccm dieser Lösung mehr vorhanden waren, als wie zur vollständigen Neutralisation verbraucht wurden. Nach dem Versetzen mit Stärkelösung wurde mit Normaljodlösung titriert. Die erforderliche Menge Jod entsprach der arsenigen Säure; also der Menge Jod, welche durch die Arsensäure frei gemacht war, und die Differenz zwischen diesem und dem ursprünglich in Form von Jodkalium vorhandenen Jod ergibt den Betrag an Jod, welcher von der selenigen Säure frei gemacht wurde.

$$\text{Se} = 79.1, \quad \text{O} = 16.$$

Ursprüngliches Volum ccm	Schließliches Volum ccm	Angew. halbverdünnte $\text{H}_2\text{SO}_4$ ccm	Saures arsen-saures Kalium g	Jodkalium g	Ange-wandtes $\text{SeO}_2$ g	Ge-fundenes $\text{SeO}_2$ g	Fehler
100	35	20	2	1.3277	0.1280	0.1275	-0.0005
100	35	20	2	1.0429	0.0998	0.0994	-0.0004
100	35	20	2	1.0887	0.1024	0.1028	+0.0004
100	35	20	2	1.0405	0.1036	0.1028	-0.0008
100	35	20	2	1.0721	0.1030	0.1029	-0.0001
100	35	20	2	0.9958	0.1273	0.1272	-0.0001
125	35	20	2	2.0828	0.1997	0.2000	+0.0003
125	35	20	2	2.2272	0.2110	0.2113	+0.0003
125	35	20	2	2.1535	0.2067	0.2069	+0.0002
150	40	20	2	2.6554	0.2560	0.2549	-0.0011
175	35	20	2	3.2428	0.3110	0.3118	+0.0008
175	35	20	2	3.2428	0.3085	0.3083	-0.0002

Die Reduktion der selenigen Säure scheint also nach dieser Methode quantitativ zu verlaufen.

Bei der Behandlung der Selensäure in gleicher Weise ergab es sich, daß die Arsensäure auf das Jodid schon einwirkt, bevor die Selensäure vollständig reduziert war. Es muß also, wenn man die



Jodidmethode auch hier anwenden will, die Selensäure zuerst in selenige Säure übergeführt werden. Am einfachsten wäre die Selensäure durch Kochen mit Salzsäure von bestimmtem Gehalt zu reduzieren,<sup>1</sup> doch ist hier die Gegenwart von Salzsäure ausgeschlossen, da dann bei dem folgenden langen Kochen der Lösung Arsenchlorür verdampfen würde. In einer letzthin veröffentlichten Arbeit<sup>2</sup> aus unserem Laboratorium wurde nachgewiesen, daß Selensäure leicht und vollständig durch Kaliumbromid und Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen reduziert werden kann. Da nun Arsenbromid unter den eingehaltenen Bedingungen nicht flüchtig ist, so versuchten wir die jodometrische Bestimmung der Arsensäure in der Weise auszuführen, daß dieselbe zunächst durch den Bromidprozess in selenige Säure übergeführt und diese durch Behandlung mit Arsensäure und Jodkalium in der oben beschriebenen Weise vollständig reduziert wird.

Eine Normallösung von Selensäure stellten wir dar, indem wir eine gewogene Menge von reinem Selendioxyd in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat behandelten, bis die rote Farbe sichtbar blieb. Das ausgefällte Manganoxyd wurde mit Oxalsäure gelöst, und wieder etwas Permanganat hinzugefügt, bis eine schwach rötliche Färbung mindestens eine halbe Stunde sichtbar blieb. Die ganze Flüssigkeit wurde dann auf das gewünschte Volum verdünnt. Abgemessene Portionen dieser Lösung wurden im Erlenmeierkolben mit 1 g Kaliumbromid und 20 ccm halbverdünnter Schwefelsäure versetzt, so daß die Flüssigkeit nun ein Volum von 60—100 ccm hatte, und gekocht, bis die klar gewordene, farblose Lösung sich wieder zu färben begann. Dieser Punkt ist sehr leicht zu erkennen, und man muß genau so lange erhitzen, da man sonst nicht mit Sicherheit auf die Vollständigkeit der Reaktion schließen kann. Die neue Färbung tritt ein ungefähr, wenn das Volum sich auf 35 ccm verringert hat. Die Lösung wird dann gekühlt und in der oben beschriebenen Weise die selenige Säure reduziert. Beim Neutralisieren nach dem letzten Erhitzen erfolgt meistens eine Ausfällung von Mangankarbonat, doch hindert dies die nachfolgende Titration in keiner Weise.

Die nachstehende Tabelle enthält die nach dieser kombinierten Methode ausgeführten Bestimmungen:

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 10, 253.

<sup>2</sup> Ebenda 10, 256.

Angew. SeO <sub>2</sub> als H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> g	Angew. KJ bei d. zweiten Reduktion g	Gefundenes SeO <sub>2</sub> g	Fehler
0.0378	0.6306	0.0380	+0.0002
0.0378	0.5643	0.0374	-0.0004
0.0516	0.7136	0.0517	+0.0001
0.0503	0.7302	0.0508	+0.0005
0.0541	0.6671	0.0544	+0.0003
0.1007	1.3277	0.1011	+0.0004
0.1008	1.3277	0.1011	+0.0003
0.1007	1.2082	0.1005	-0.0002
0.1007	1.1684	0.1016	+0.0009
0.1007	1.0522	0.0999	-0.0008
0.1009	1.2679	0.1005	-0.0004
0.1031	1.1119	0.1032	+0.0001
0.1870	1.8720	0.1879	+0.0009
0.2014	1.9915	0.2020	+0.0006
0.2016	2.0745	0.2025	+0.0009
0.2059	1.8687	0.2064	+0.0005

Es läßt sich also offenbar Selensäure jodometrisch mit Genauigkeit bestimmen, wenn man dieselbe zunächst nach der Bromidmethode in selenige Säure überführt, diese mit Jodkalium und Arsensäure reduziert, und die gebildete arsenige Säure jodometrisch bestimmt.

*The Kent Chemical Laboratory of Yale College, New Haven U. S. A.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Oktober 1895.

## Über einige Metallsalze mit organischen Basen.

Von

FRITZ REIZENSTEIN.

II. Teil.

Mit 2 Figuren im Text.

In einer früheren Abhandlung<sup>1</sup> beschrieb ich einige Kobalt-, Nickel-, Pyridin-, bzw. Chinolinverbindungen, denen hier noch einige neue anzureihen sind.

### Tetrapyridinnickelchlorür.

14.7 g feingepulvertes wasserhaltiges Nickelchlorür wurde längere Zeit auf 145° erhitzt, mit Pyridin im Überschuss versetzt und gekocht. Die blaugrüne Masse wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Ather gewaschen und im Exsiccator getrocknet (Rohproduktausbeute 24 g, theoretische Ausbeute 27.6 g). Aus Pyridin umkrystallisiert stellt das Produkt hellblaue Nadeln vor.

Die mit einer Probe vorgenommene Chlorbestimmung wies auf Tetrapyridinnickelchlorür.

0.4308 g Substanz gaben 0.2759 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet auf $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{Pyr.}$
Cl 15.84%	15.95%

Die wässrige Lösung giebt mit Ferrocyankalium einen grünlichen, mit Ferricyankalium einen gelblichen Niederschlag. Quecksilberchlorid erzeugt einen weissen krystallinischen Niederschlag. Natriumplatinchlorid liefert beim schwachen Erwärmen und Reiben mit dem Glasstab eine krystallinische gelbe Fällung. Cyankalium giebt einen weislichen, mit einem Stich ins bläuliche behafteten, im Überschuss löslichen Niederschlag. Mit Jodjodkalium entsteht ein gelbbrauner, in überschüssigem Jodkalium löslicher Niederschlag. Kaliumdichromat giebt einen gelbkristallinischen, im Überschuss des

<sup>1</sup> Ann. 283, 270—280.



Fällungsmittels löslichen Niederschlag. (Nickelchlorürlösung giebt mit Kaliumdichromat keine Fällung.) Pyridin giebt mit Kaliumdichromat einen gelben, in überschüssigem Chromat löslichen Niederschlag; setzt man zu dieser Lösung Nickelchlorür, so fällt sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus.

#### Monopyridinnickelchlorür.

0.5477 g Tetrapyridinnickelchlorür wurden 1 Stunde auf 115 bis 120° erhitzt. Es trat Hellgelbfärbung ein; der Körper verlor 0.2933 g Pyridin. Der Verlust von 3 Mol. Pyridin aus Tetrapyridinnickelchlorür würde sich zu 0.2917 g berechnen.

Die mit der restierenden Substanz:

0.2544 g vorgenommene Chlorbestimmung ergab 0.3531 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet auf $\text{NiCl}_2 \cdot 1\text{Pyr.}$
Cl 34.33 %	34.13 %

#### Tetrapyridinkobaltchlorür.

Dasselbe Produkt stellte ich früher aus wasserfreiem Kobaltchlorür dar.<sup>1</sup>

Versetzt man eine wässrige Kobaltchlorürlösung mit Pyridin, so erfolgt Selbsterwärmung und Blauviolettffärbung. Nach kurzer Zeit scheiden sich wohlausgebildete, tiefrote Krystalle aus, die ihrem äußeren Habitus nach schon an Tetrapyridinkobaltchlorür erinnern. Dieselben verwittern an der Luft sehr rasch; sie werden abgesaugt und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Der Körper färbt sich zwischen 70—80° blau, schmilzt bei 125° teilweise, vollständig bei 187°. (Das aus wasserfreiem Kobaltchlorür erhaltene Produkt färbt sich von 70° ab blau, schmilzt bei 124° teilweise; zwischen 192—195° vollständig.)

0.4947 g gaben 0.3258 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet auf $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Pyr.}$
Cl 16.28 %	15.95 %

#### Monopyridinkobaltchlorür.

0.5989 g Tetrapyridinkobaltchlorür (dargestellt aus wasserfreiem Kobaltsalz) wurden 1 Stunde auf 115—120° erhitzt. Es blieb ein hellblaues Pulver zurück.

<sup>1</sup> Ann. 282, 275.

Der Gewichtsverlust betrug 0.3261 g. Der Verlust von 3 Mol. Pyridin aus Tetrapyridinkobaltchlorür berechnet sich zu 0.3193 g.

0.2728 g gaben 0.3755 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet auf $\text{CoCl}_2 \cdot 1\text{Pyr.}$ :
Cl 34.05 %	34.13 %

Dasselbe Produkt erhielt ich früher beim 6stündigen Erhitzen von Dipyridinkobaltchlorür auf 104—106°. <sup>1</sup>

### Monochinolinkobaltchlorür.

0.5377 g Tetrachinolinkobaltchlorür wurden 1 Stunde auf 115 bis 120° erhitzt, dabei wurde ein Gewichtsverlust von 0.2681 g konstatiert. Die verlorene Chinolinmenge betrug etwas mehr als die für 2 Mol. sich berechnende Zahl (0.2377 g). Es wurde noch 1 Stunde erhitzt und die Temperatur erst auf 120—130° und schliesslich bis 135° erhöht.

Mit der zurückgebliebenen Substanz 0.2118 g wurde Chlorbestimmung ausgeführt.

Dieselbe ergab 0.2361 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet auf $\text{CoCl}_2 \cdot 1\text{Chin.}$ :
Cl 27.58 %	27.52 %

Von Kobalt- und Nickelsulfat stellte ich Pyridinverbindungen dar, deren Analyse noch nicht abgeschlossen ist. Sie sollen deshalb erst später beschrieben werden.

Meine Bemühungen, wasserhaltige Kobaltchlorürpyridin- und Chinolinverbindungen darzustellen, wurden bis jetzt nicht von Erfolg begleitet.

Ich stellte mir Kobaltchlorür-, -mono- bzw. -di-hydrat dar und liess berechnete Mengen Chinolin und Pyridin darauf einwirken. Im ersten Fall erhielt ich Dichinolinkobaltchlorür, im letzten Fall Dipyridinkobaltchlorür, die durch die Schmelzpunkte identifiziert wurden.

Es sind bis jetzt folgende Pyridin- und Chinolinverbindungen mit Kobalt- und Nickelsalzen erhalten worden.

Interessant ist es, den Einfluss der Anzahl von Pyridin- und Chinolinmolekülen auf die Färbung zu verfolgen:

<sup>1</sup> Ann. 282, 275.

NiCl <sub>2</sub> .1Pyr. gelb.	CoCl <sub>2</sub> .1Pyr. hellblau.
NiCl <sub>2</sub> .2Pyr. grüngelb.	CoCl <sub>2</sub> .2Pyr. violett.
NiCl <sub>2</sub> .4Pyr. blaugrün.	CoCl <sub>2</sub> .4Pyr. pfirsichblütrot.
	CoCl <sub>2</sub> .1Chin. hellblau.
	CoCl <sub>2</sub> .2Chin. kornblumenblau. <sup>1</sup>
	CoCl <sub>2</sub> .4Chin. rot.
	2CoCl <sub>2</sub> .5Pyr. H <sub>2</sub> O.

Als ich seiner Zeit mir das Thema der Kobalt-, Nickel-Pyridinverbindungen stellte, legte ich mir, indem ich mir im großen Ganzen die WERNER'schen Ansichten über die Konstitution anorganischer Verbindungen als Basis dienen liefs, verschiedene Fragen vor, die allgemein für Metallpyridinverbindungen Geltung haben sollen. Wie weit ist die Beantwortung dieser Fragen gediehen?

Ein Ersatz der Wassermoleküle durch Ammoniak, bezw. durch Pyridin oder Chinolin, dürfte nicht in Betracht kommen. Es findet nur bei einigen Salzen eine zufällige Übereinstimmung statt.

CdBr <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	CdBr <sub>2</sub> } <sup>4</sup> / <sub>2</sub> NH <sub>3</sub>	CdBr <sub>2</sub> .6Pyr. <sup>1</sup>
CdCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	CdCl <sub>2</sub> .6NH <sub>3</sub>	CdCl <sub>2</sub> .2Pyr. <sup>2</sup>
CaCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub> } <sup>6</sup> / <sub>8</sub> NH <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub> .3Pyr. <sup>2</sup>
CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> .4NH <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	CuSO <sub>4</sub> .4Pyr. <sup>3</sup>
CuCl <sub>2</sub> (1, 2, 3H <sub>2</sub> O)	CuCl <sub>2</sub> .4NH <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	CuCl <sub>2</sub> .2Pyr. <sup>2</sup>
NiBr <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	NiBr <sub>2</sub> .6NH <sub>3</sub>	NiBr <sub>2</sub> .4Pyr. <sup>1</sup>
Co } Cl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Co } Cl <sub>2</sub> .6NH <sub>3</sub>	Co } Cl <sub>2</sub> .4Pyr.
Ni }	Ni }	

Trotz aller meiner Bemühungen ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, Verbindungen von Kobalt- und Nickelchlorür mit 6 Mol. Pyridin oder Chinolin darzustellen. Als Maximalzahl der eingetretenen Pyridin- oder Chinolinmoleküle ergab sich immer 4.

<sup>1</sup> Bei einer erneuten Durchsicht der Litteratur finde ich, daß BORSBACH (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 434) bereits ein Dichinolinkobaltchlorür dargestellt hat, das mir leider entgangen ist. Die Angaben BORSBACH's, daß Kobaltsulfat und -nitrat mit Chinolin nicht reagieren, kann ich bestätigen. Ferner, daß wasserhaltiges Nickelchlorür mit Chinolin im Gegensatz zu Kobaltchlorür keine Verbindung giebt. Die Untersuchung über die Einwirkung von Chinolin auf wasserfreies Nickelchlorür ist noch nicht abgeschlossen.

<sup>2</sup> VARET, *Compt. rend.* **112**, 390—392 und 622—623.

<sup>3</sup> LANG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21**, 1584.

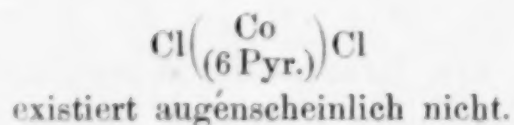
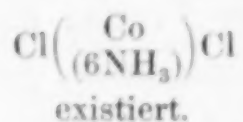
<sup>4</sup> JÖRGENSEN, *Journ. pr. Chem.* **33**, 502.



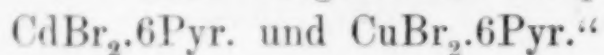
Diese Thatsache würde durch einen WERNER'schen Satz eine Erklärung finden. WERNER sagt nämlich von den Metallammoniak-salzen der II. Klasse, das sind die der allgemeinen Formel  $(\text{MeA}_4)\text{X}_2$ :

„Die Verbindungen der Formel  $(\text{MeA}_4)\text{X}_2$  erscheinen als unvollständige Moleküle  $(\text{MeA}_6)\text{X}_2$ . Sie verhalten sich so, als ob das im Oktaëderzentrum befindliche zweiwertige Metallatom nicht mehr alle 6 Gruppen zu binden vermöge, und sich deshalb zwei derselben unter Zurücklassung des Bruchstückes  $(\text{MeA}_4)\text{X}_2$  loslösen.“

Unwillkürlich wird man doch zur Frage gedrängt, warum vermag das zweiwertige Metallatom nicht mehr alle 6 Gruppen zu binden, warum erreicht es bei der Zahl 4 Stabilität. Das kann doch nur im Charakter der eingetretenen Gruppen selbst liegen.



Man kann mir entgegenhalten: „Es existieren derartige Verbindungen, in den von VARET dargestellten Körpern



Diesen beiden von VARET dargestellten Körpern stand ich skeptisch gegenüber. In meinen Zweifeln wurde ich noch bestärkt durch die KURNAKOW'sche Arbeit: „Über die Metallverbindungen des Thiokarbamids,“<sup>1</sup> die gleichzeitig mit meiner ersten Abhandlung erschien.<sup>2</sup> KURNAKOW erhielt genau die den Kobalt-, Nickel-, Pyridin-, bzw. Chinolinverbindungen entsprechenden Platinchlorür-Thiokarbamidprodukte:

$\text{PtCl}_2 \cdot \text{U}$ ;  $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{U}$ ;  $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{U}$  (Thiokarbamid = U), und bemerkt: „Es gelingt nicht, Verbindungen zu erhalten, welche mehr als 4 Mol. Thioharnstoff enthalten.“<sup>3</sup>

Der Versuch lehrte indessen, daß meine Zweifel nicht berechtigt waren. Nach derselben Methode, nach welcher ich Kobalt-, Nickel-tetrapyridinprodukte darstellte (aus der wässrigen Salzlösung und überschüssigem Pyridin), erhielt ich ein Hexapyridincadmiumbromür. VARET stellte dieses Produkt durch Eintragen von entwässertem

<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* 50, 481.

<sup>2</sup> Zu der betreffenden Zeit war diese Arbeit bereits auf dem heutigen Stand; wegen Erkrankung mußte ich dieselbe bis jetzt ruhen lassen.

<sup>3</sup> Auch mit Thioacetamid und Xanthogenamid hat KURNAKOW Metallverbindungen erhalten, die im Maximum 4 Moleküle der betreffenden Komponenten enthalten. (*Journ. pr. Chem.* 51, 247—251.)

Cadmiumbromür in Pyridin dar. (Während wasserhaltiges und wasserfreies Kobalt- und Nickelsalz nur Tetrapyridinprodukte liefern, geben beim Cadmium sowohl wasserfreies als auch wasserhaltiges Salz die Hexapyridinverbindung.)

Der gewonnene Körper entspricht der VARET'schen Beschreibung.

0.4060 g Substanz gaben 0.2177 g AgBr.

Gefunden Br.:

22.80 %

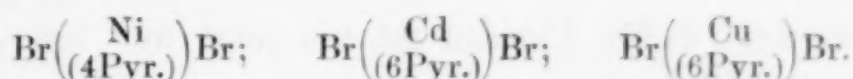
Berechnet auf  $\text{CdBr}_2 \cdot 6\text{Pyr.}$ :

21.45 %

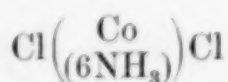
Für  $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{Pyr.}$  berechnen sich 27.21 % Br.

Für  $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{Pyr.}$  berechnen sich 37.21 % Br.

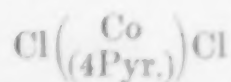
Der Charakter des Metallatoms steht also mit der eingetretenen Zahl Pyridinmoleküle im Zusammenhang. Sind die Säurereste und die eingetretenen Reste gleich, so kann nur der Metallcharakter die Ursache der Verschiedenheit sein.



Es könnte der Einwand gemacht werden, daß dies einzig auf die Koordinationszahl hinausgehe (das ist nach WERNER die Zahl der einwertigen Komplexe, die vom Metallatom in der ersten Sphäre gebunden werden können), die von Element zu Element wechselt. Die Koordinationszahl wechselt jedoch auch bei demselben Element, je nach der Natur der eingetretenen Gruppe.



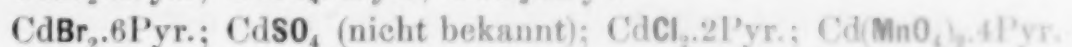
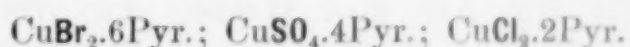
Koordinationszahl = 6.



Koordinationszahl = 4

(denn die Funktion der Säurereste hat keine Änderung erfahren s. w. u.)

Wie ist es mit dem Einfluß der Säurereste beschaffen?



Eine Darstellungsweise, die mir bei den Chlorüren von Kobalt und Nickel immer Tetrapyridinverbindungen liefert, giebt bei den Sulfaten (soweit erhaltene Analysenresultate, die noch genauer geprüft werden müssen, beurteilen lassen) Tripyridinprodukte. Hier würde augenscheinlich der Säurerest modifizierend wirken.

Welche Schlüsse lassen sich nun aus dem bisher Erörterten ziehen?

„Bei einem und demselben Metall scheint das Eintreten einer bestimmten Anzahl von Pyridinmolekülen von dem mit dem betr. Metall in Bindung befindlichen Säurerest abzuhängen.“

„Umgekehrt zeigt der Vergleich verschiedener, an gleiche Säurereste gebundener Metalle, daß der Metallcharakter gleichfalls seinen Einfluß geltend macht.“

Ob sich gewisse Gesetzmäßigkeiten ergeben auf Grund der Stellung, die die Elemente im periodischen System einnehmen, bleibt abzuwarten.

Die Zahl der in ein Metallsalz eintretenden Pyridinmoleküle scheint hinter der für Ammoniak auch bei zweiwertigen Metallen häufig geltenden Koordinationszahl 6 zurückzustehen (was seinen Grund in dem komplizierteren Bau des Pyridinmoleküls selbst haben mag).

Der Grenzwert 6 für Pyridin ist bis jetzt nur bei  $\text{Cd}^{\text{II}}$  und  $\text{Cu}^{\text{II}}$  in ihren Bromverbindungen erreicht.

Die Prüfung obiger Sätze auf ihre Richtigkeit kann erst an der Hand einer großen Reihe von Metallpyridinverbindungen erfolgen. Eine Zusammenstellung (nach Darstellung aller möglichen Pyridinverbindungen) aller Sulfate, Chloride etc. einerseits, sowie eine Anordnung nach den Metallen andererseits wird eine Aufklärung bringen können.

Es wurde bereits angedeutet, daß das negative Resultat beim Versuch, Verbindungen des Kobalt- und Nickelchlorürs mit 6 Pyridin darzustellen, eine Erklärung in einem WERNER'schen Satz findet, der die Entstehung der Metallammoniaksalze der allgemeinen Formel  $(\text{MeA}_4)\text{X}_2$  aus Komplexen  $(\text{MeA}_6)\text{X}_2$  behandelt.

„Von Wichtigkeit für die Art und Weise, wie die Loslösung erfolgt, ist die Thatsache, daß beim Übergang der Moleküle  $(\text{MeA}_6)\text{X}_2$  in  $(\text{MeA}_4)\text{X}_2$  die Funktion der Säurereste keine Änderung erfährt. In den Verbindungen  $(\text{MeA}_4)\text{X}_2$  verhalten sich beide Säurereste als Ione.“

Das würde in der Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit Bestätigung finden müssen. Gemeinschaftlich mit Herrn Privatdozent Dr. MAX WIEN wurde die molekulare Leitfähigkeit von Kobaltchlorür für sich, sowie diejenige von Tetra- und Dipyridinchinolinsalzen bestimmt.

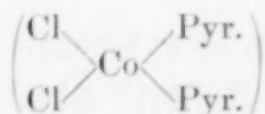


Die Verbindungen zeigten Leitungsfähigkeit von ziemlich einer Größenordnung, deren Werte sich einander bei größerer Verdünnung näherten.

Nach WERNER und MIOLATI<sup>1</sup> schwanken die Werte der molekularen Leitfähigkeit für Verbindungen, welche außerhalb des komplexen Radikals zwei einwertige Ionen gebunden enthalten, zwischen 204—227 ( $\mu_{18}$ ,  $v=1000$ ). Die von uns für  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{aq}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Pyr.}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Chin.}$  erhaltenen Zahlen liegen innerhalb der Grenzen von 206—223.

	$v'$	$\mu'_{18}$	$\mu''_{18}$	$v''$
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{aq}$	500	208	206	1000
$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Pyr.}$	500	219	223	1000
$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Chin.}$	500	202	210	1000
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{Pyr.}$	500	193	190	500
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{Pyr.}$	500	197	—	—

Im Tetrapyridin- und Chinolinkobaltchlorür verhalten sich die beiden Chloratome noch als Ionen. Die für Dipyridinkobalt- und -nickelchlorür gewonnenen Zahlen sind unverhältnismäßig hoch. In derartigen Verbindungen sollte nach WERNER und MIOLATI Funktionswechsel der Säurereste eingetreten sein.



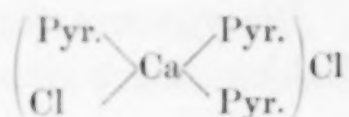
Es scheint bei diesen Verbindungen die Dissoziation sehr rasch von statten zu gehen. Die Werte von  $\mu$  sind ja niedriger; wie auch die Anfangswerte für  $\mu$  ( $v=100$ ) bei den letztgenannten Verbindungen bis 168 heruntergehen, während bei den Tetrapyridin- und -chinolinprodukten die untere Grenze bei 185—189 liegt.

Nach Werner wäre die Zahl 6 die höchste Anzahl von Ammoniakmolekülen, welche das im Oktaëderzentrum befindliche Metallatom zu binden vermöchte. Unwillkürlich drängt sich dabei die Frage auf, wie WERNER die Verbindung  $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$  unterbringen will. Ob diese Verbindung (wie auch  $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ )<sup>2</sup> wirklich existiert, wäre eines Versuches wert, wegen der Konsequenzen,

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **14**, 506—521.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* **20**, 154.

die sich rücksichtlich der WERNER'schen Ansichten daraus ergeben müßten. WERNER führt an, daß in einzelnen Elementen die Koordinationszahl 8 auftrete, gehe aus bestimmten Verbindungen des Niob und Uran hervor. Nun wäre beim Chlorcalcium die Koordinationszahl für Wasser<sup>1</sup> = 6. Von Pyridinverbindungen ist nur bekannt  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Pyr}$ . Die Koordinationszahl ist voraussichtlich 4,

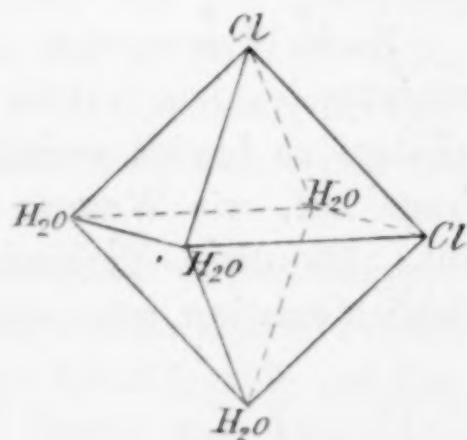
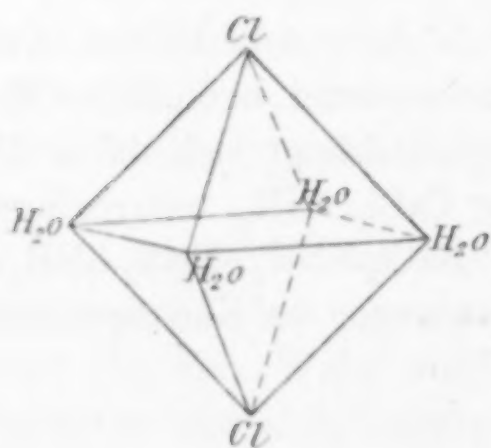


indem nur noch 1 Chloratom als Ion fungiert. Darüber müßte die molekulare Leitfähigkeit Aufschluß geben.

Wie wäre der bei  $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$  gelagerte Fall in Einklang zu bringen mit der Substitutionsfähigkeit des Wassers für Ammoniak? Wäre eine Anordnung möglich, wie dieselbe räumlich sich im Würfel darbietet, daß beim  $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$  das Calcium im Zentrum eines Würfels säße, in den 8 Ecken die Ammoniakmoleküle, während in einer zweiten umschriebenen Sphäre (die Axenverhältnisse sind ja gleich) die Chloratome sich befänden? Daß durch Hydratisierung der Würfel ins Oktaëder überginge (Koordinationszahl 6), wie sich der Würfel mineralogisch ja auch aus dem Oktaëder durch Abstumpfung der Ecken bildet.

Wie sehr der Raum in der Chemie nach Oberherrschaft ringt, geht aus der TRAUBE'schen Arbeit<sup>2</sup> über die Grundlage eines neuen Systems der Elemente hervor. Die Eigenschaft eines Elementar-

<sup>1</sup> Das Hydrat  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  existiert in einer stabilen  $\alpha$ -Modifikation und in einer labilen  $\beta$ -Modifikation, welche größere Löslichkeit als die  $\alpha$ -Verbindung hat. Vielleicht entsprechen die beiden Modifikationen den Raumgebilden:



<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 27, 3179—3181.

atoms, verschiedene Räume einzunehmen, nennt er Polysterismus der Elemente. Mit ihm soll der Valenzwechsel der Elemente in Zusammenhang stehen.

Ich richte an die Herren Fachgenossen die Bitte, mir das Gebiet der Metallpyridinverbindungen einige Zeit gütigst überlassen zu wollen.

*Würzburg, Universitätslaboratorium, November 1895.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. November 1895.



## Über eine Funktion, welche der Periodizität der Eigenschaften der chemischen Elemente entspricht.

Von

FLAWIAN FLAWITZKY.

Unter solchem Titel wurde von mir schon vor acht Jahren<sup>1</sup> eine Notiz publiziert, die 2/14. Mai 1887 in der Phys.-Math. Abth. der Naturforscher-Gesellschaft an der Universität Kasan vorgetragen wurde. Im folgenden Jahre erschien ein kurzes Referat dieser Abhandlung auch in deutscher Sprache.<sup>2</sup>

Im Juliheft dieser Zeitschrift für 1895<sup>3</sup> ist nun eine Abhandlung von Herrn JULIUS THOMSEN erschienen, worin der Verfasser einen Ausdruck des periodischen Gesetzes als Funktion der Cotangente nahezu in derselben Weise giebt, wie dies von mir schon 8 Jahre früher abgeleitet worden ist. Diese Thatsache scheint aber der Aufmerksamkeit von Herrn JULIUS THOMSEN entgangen zu sein. Bei der Unabhängigkeit der beiden Ableitungen wäre eine vollkommene Übereinstimmung unserer Erwägungen sehr bemerkenswert. Nun ist das wirklich der Fall, wie dies aus folgender Wiedergabe einiger Zeilen meiner Abhandlung ganz klar hervortritt.

Die Änderung der Eigenschaften der Elemente erster Periode entspricht nicht den Sinus- resp. Cosinusfunktionen, die gewöhnlich zur Darstellung von periodischen Erscheinungen dienen. In der That wechseln diese Funktionen ihre Zeichen nur beim Übergang durch Null. Nun aber ändern die Elemente ihre Eigenschaften bei einer kontinuierlichen Änderung der Atomgewichte nicht immer kontinuierlich. So sehen wir z. B., in der ersten Periode nach den elektropositiven Metallen Li, Be einen allmählichen Übergang zum metalloiden elektronegativen F, und dann plötzlich einen Sprung

<sup>1</sup> Kasan, 1887, Universitäts-Buchdruckerei. Russisch, 16 pp.

<sup>2</sup> *Zeitschr. physik. Chem.*, 1888, **2**, 102.

<sup>3</sup> *Diese Zeitschr.* **9**, 283.

zum Na, also zu einem metallischen und elektropositiven Element. Den Änderungen solcher Art entsprechen offenbar die Funktionen der Tangente resp. Cotangente.

Die Wahl der einen oder der anderen Funktion wird durch die Bedingungen der Ordnung der Elemente auf einem Kreise bestimmt. Falls wir z. B. die Elemente ihren Atomgewichten nach vom allgemein angenommenen Anfange des Kreises an hinschreiben, und zwar so, daß die ersten 7 Elemente in die obere, die weiteren 7 Elemente in die untere Peripheriehälfte fallen, so stimmt die Änderung der Elementeneigenschaften mit wachsendem Atomgewicht mit der Änderung einer Cotangente beim wachsenden Winkel.

In dieser Weise kann also die Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von ihren Atomgewichten durch eine Formel

$$a \text{ Cotang } 2 \pi q(p)$$

ausgedrückt werden, wenn  $a$  eine von der Wahl des Eigenschaftensmaßes abhängige Konstante, und  $q(p)$  irgend eine Funktion des Atomgewichtes  $p$  bedeuten.

Da nun uns ein festgesetztes Maß der Elektropositivität und Elektronegativität — mit andern Worten des metallischen bzw. metalloidalen Charakters der Elemente — fehlt, bleibt  $a$  vorläufig unbestimmt. Es scheint mir aber doch eine beispielsweise Berechnung nicht überflüssig zu sein, da damit am besten die Anwendbarkeit der gegebenen Formel gezeigt werden kann, sei es nur zur Ableitung der qualitativen Seite der Eigenschaften.

Die Atomgewichte der Elemente der ersten Periode liegen zwischen 1 — für Wasserstoff, und 39 — für Kalium. Nehmen wir, um einen unendlichen Wert der Cotangente für bekannte Elemente zu vermeiden, die Grenzwerte der Atomgewichte dieser Periode 37 und 1.4, so daß  $37 - 1.4 = 35.6$  ist, so erhält unser Ausdruck die folgende Form:

$$a \text{ Cotang } 2 \pi \frac{p - 1.4}{35.6}$$

Daraus leiten wir ab:

$$\begin{aligned} p = 10.3, & \text{ zwischen Be und B, } a \text{ Cotg } \frac{\pi}{2} = 0 \\ p = 19.2, & \text{ „ F „ Na, } a \text{ Cotg } \pi = \pm \infty \\ p = 28.1, & \text{ „ Si „ P, } a \text{ Cotg } \frac{3\pi}{2} = 0 \\ p = 37, & \text{ „ Cl „ K, } a \text{ Cotg } 2\pi = \pm \infty \end{aligned}$$

Nehmen wir als Intervall der Atomgewichte der Elemente zweiter Periode  $83.8 - 37 = 46.8$  an, d. h. wieder die Differenz der

willkürlich angenommenen Grenzwerte 37 und 83.8, indem diese letzte Zahl zwischen den Atomgewichten 80 für Br und 85 für Rb liegt, so bekommen wir:

$$a \operatorname{Cotang} 2\pi \frac{p-37}{46.8}$$

$p = 48.7$	zwischen Ti und V,	$a \operatorname{Cotg} \frac{\pi}{2} = 0$
$p = 60.4$	„ Ni „ Cu,	$a \pi = \pm \infty$
$p = 72.1$	„ Ge „ As,	$a \frac{3\pi}{2} = 0$
$p = 83.8$	„ Br „ Rb,	$a 2\pi = \pm \infty$
$p = 95.5$	„ Nb „ Mo,	$a \frac{5\pi}{2} = 0$
$p = 107.2$	„ Pd „ Ag,	$a 3\pi = \pm \infty$
$p = 118.9$	„ Sn „ Sb,	$a \frac{7\pi}{2} = 0$
$p = 130.6$	„ J „ Cs,	$a 4\pi = \pm \infty$

Stellen wir weiter die  $n$ -ten Elemente jeder Periode zusammen, so bekommen wir die natürlichsten Gruppen; denn ist z. B. die erste Gruppe aus Li.K.Rb.Cs, die zweite aus Be.Ca.Sr.Ba gebildet u. s. w.

Da jede Periode aus zwei Reihen der Elemente besteht, so fallen offenbar alle Elemente der ungeradzähligen Reihen in die obere, der geradzähligen Reihen aber in die untere Hälfte des Kreises. Diese Thatsache kann folgendermaßen formuliert werden: die am meisten metallischen und paramagnetischen Elemente entsprechen der ersten Peripheriehälfte oder den positiven Sinusen; die am wenigsten metallischen und diamagnetischen Elemente entsprechen der zweiten Peripheriehälfte und folglich den negativen Sinusen.

Betrachtet man die Änderung der Eigenschaften der Elemente einer Gruppe in Abhängigkeit vom Atomgewichte, so sieht man leicht, daß eine Zunahme der metallischen Eigenschaften, bzw. eine Abnahme der metalloïdischen, als eine Verminderung des Winkels beim Wachsen des Atomgewichtes dargestellt werden kann. Diese Thatsache kann folgendermaßen ausgesprochen werden: die Radien-Vektoren, die die Größen der Kotangenten für die Elemente einer jeden Gruppe bestimmen, fallen destomehr nach rechts, je größer das Atomgewicht wird.

Die letzten vier Seiten der Abhandlung sind einer Hypothese über die Bewegung der Atome gewidmet. Ich nehme an, daß



die Atome eines Elementes sich in ebenen Kurven bewegen, deren Ebenen untereinander parallel sind. Diese Hypothese erklärt nicht allein die wesentlichen Seiten der chemischen Affinität, nämlich die Wahlverwandtschaft und die Valenz der Elemente, sondern auch das Gesetz der Periodizität der Elemente, da dieselbe als Folge einer mit dem Steigen des Atomgewichtes stattfindenden periodischen Änderung der Lagen der Bahnebenen der Atome betrachtet wird.

Diese Hypothese wurde von mir zum erstenmal im Jahre 1883<sup>1</sup> publiziert und ist ausführlicher im Jahre 1894 in meinen um diese Zeit veröffentlichten Universitätsvorlesungen dargelegt worden.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Journ. der russischen phys.-chem. Gesellsch.* 1883, 15, 431—433.

<sup>2</sup> *Allgemeine oder anorg. Chem. Kasan*, 1894, russisch. 421—425.

*Universitätslaboratorium zu Kasan, November 1895.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1895.

## Zur quantitativen Bestimmung und Scheidung des Kupfers.

Von

F. MAWROW und W. MUTHMANN.

Die unterphosphorige Säure ist bekanntlich ein äußerst energisches Reduktionsmittel, welches aus den Salzen vieler Metalle diese in regulinischem Zustande abscheidet. Insbesondere ist das Verhalten gegen Kupfersalze von Interesse; mischt man eine Kupfersulfatlösung mit unterphosphoriger Säure, so bildet sich bei Temperaturen unter  $60^{\circ}$  ein gelbroter Niederschlag, der nach den Untersuchungen von WÜRTZ, BARTLETT und MERRIL u. A. aus Kupferwasserstoff besteht. Bei höheren Temperaturen zerfällt dieser in seine Bestandteile.

Da die Abscheidung des Kupfers auf dem angegebenen Wege eine vollständige ist, und selbst die kleinsten Mengen derselben aus schwefelsauren Lösungen gefällt werden, so haben wir uns der Reaktion zur quantitativen und qualitativen Trennung des Kupfers von Zink und Cadmium bedient. Es ist diese Methode den bisher gebräuchlichen weitaus vorzuziehen, namentlich wenn es sich um Kupfer und Cadmium handelt, und wir möchten unsere Erfahrungen deshalb kurz mitteilen.

Bemerken möchten wir zunächst, daß die zu beschreibende Methode nicht anwendbar ist, wenn die Lösung Chlor enthält, weil in diesem Falle die unterphosphorige Säure zu Chlorür reduziert, welches von dem Reduktionsmittel nicht mehr angegriffen wird. Unsere Versuche beziehen sich auf die Sulfate; doch ist die Methode auch anwendbar, wenn Acetate oder Nitrate vorliegen. Im letzteren Falle darf natürlich nicht alzuviel freie Salpetersäure vorhanden sein, da diese einen Mehrverbrauch an unterphosphoriger Säure — sie oxydiert dieselbe zu Phosphorsäure — bedingt. Im übrigen fällt das Kupfer aus salpetersauren Lösungen beim Kochen mit unterphosphoriger Säure glatt und vollständig aus. Die Reduktion des Kupferacetats geht, namentlich bei Gegenwart freier Essigsäure, ziemlich langsam vor sich; auch aus siedend heißen

Lösungen fällt zunächst Kupferwasserstoff, der nach einigen Minuten jedoch von selbst in Kupfer und Wasserstoff zerfällt.

Was zunächst die qualitative Trennung des Kupfers vom Cadmium anbetrifft, so gestaltet sich dieselbe äußerst bequem. Man verwendet dazu einfach die käufliche unterphosphorige Säure, welche zwar meist Verunreinigungen enthält — das von uns verwendete Produkt enthielt Gyps gelöst, sowie etwas freie Schwefelsäure —, doch sind dieselben für unsere Zwecke nicht schädlich. Man versetzt die Lösung, welche beide Metalle enthält, mit einer entsprechenden Menge des Reagenzes, erhitzt zum Sieden und setzt dasselbe so lange fort, bis sich das Kupfer zu dunkelgefärbten Flocken zusammengeballt hat. Man filtriert sodann ab, wäscht mit heißem Wasser aus, was wegen der krystallinischen Beschaffenheit des abgeschiedenen Metalles sehr schnell geht und fällt im Filtrat das Cadmium mit Schwefelwasserstoff. Das ausfallende CdS ist rein gelb gefärbt und enthält keine Spur von Kupfersulfid beigemischt; die Trennung ist also eine vollständige. Es ist uns keine Methode bekannt, welche mit gleicher Bequemlichkeit und Schnelligkeit die Trennung gestattet; sicherlich ist sie der alten Cyankaliummethode weitaus vorzuziehen; auch die jüngst von ALLERTON S. CUSHMANN<sup>1</sup> publizierte, die gegenüber dem früher gebräuchlichen Verfahren ja sicher einen großen Fortschritt bedeutet, übertrifft sie an Einfachheit der Ausführung.

Äußerst einfach gestaltet sich auch die quantitative Bestimmung und Trennung des Kupfers mittels unterphosphoriger Säure. Man verwandelt, wenn eine chlorwasserstoffsäure Lösung vorliegt, durch Eindampfen mit Schwefelsäure zunächst in das Sulfat, verdünnt die Flüssigkeit soweit, daß sie auf 0.1 g Cu etwa 100—200 ccm Wasser enthält, fügt einige Cubikcentimeter der Lösung von unterphosphoriger Säure hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade oder auch über der freien Flamme, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, d. h. bis der zunächst auffallende Kupferwasserstoff völlig in Metall verwandelt ist. Das Kupfer fällt in Form eines schwammigen, krystallinischen, sehr leicht auszuwaschenden Niederschlages, welcher auf ein gewogenes Filter oder in einen Gooch-tiegel gebracht, einige Male mit siedendem Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen, bei 100° getrocknet und zur Wägung gebracht wird. Die Resultate sind sehr genau, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich ist:

<sup>1</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* (1895) 34, 368.



	Angewendet $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	Gefunden		Berechnet
		g Cu	%	%
1.	0.1455	0.0370	25.42	25.47
2.	0.2080	0.0535	25.48	—
3.	0.1125	0.0285	25.35	—
4.	0.1165	0.0295	25.34	—

Wir benutzten die Methode insbesondere zur Trennung des Kupfers vom Cadmium, sowie vom Zink. Nach den bisher üblichen Methoden läßt sich die Trennung von Cu und Cd nicht bequem ausführen; dieselben beruhen 1. auf der Löslichkeit des Schwefelkupfers in Cyankalium, 2. auf der Bestimmung des Kupfers als Rhodanür (Rivot), 3. auf der Löslichkeit des Schwefelcadmiums in verdünnter kochender Schwefelsäure und 4. auf der Fällung des Cd mit Glycerinnatronlauge. Wie man leicht sieht, sind diese Methoden umständlicher als die von uns vorgeschlagene und stehen derselben auch an Genauigkeit nach.

Wir hatten die Metalle in Form von Sulfaten vorliegen; es wurde in der Weise verfahren, daß wir das Cu nach der oben beschriebenen Methode fällten und das Cd dann als CdS bestimmten. Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, wurden zwei Analysen von Mischungen der Sulfate<sup>1</sup> ausgeführt mit folgenden Resultaten:

I. Angewendet 0.1462 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  + 0.3269 g  $\text{CdSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Erhalten 0.0370 g Cu und 0.1800 g CdS.

II. Angewendet 0.1558 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  + 0.1389 g  $\text{CdSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Erhalten 0.0390 g Cu und 0.0765 g CdS.

Daraus berechnet sich:

	Gefunden:	Berechnet:
I. Cu	7.82 %	7.88 %
II. Cu	13.40 „	13.45 „
I. Cd	29.59 „	29.53 „
II. Cd	20.29 „	20.14 „

Ebenso bequem konnten wir nach der beschriebenen Methode Kupfer von Zink trennen; die Analysen, welche zur Prüfung der Methode ausgeführt wurden, gaben folgendes:

I. Angewendet 0.1590 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und 0.2955 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Erhalten 0.0405 g Cu und 0.0830 g ZnO.

II. Angewendet 0.1575 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  und 0.5120 g  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Erhalten 0.0400 g Cu und 0.1440 g ZnO.

<sup>1</sup> Das Cadmiumsulfat war gereinigt worden durch Fällen der wässrigen Lösung mit Alkohol. Die Krystalle enthielten 3 Mol. Wasser, und nicht, wie in der Litteratur angegeben,  $\frac{8}{3}$  Mol.

Daraus berechnet sich:

	Gefunden:	Berechnet:
I.	Cu 8.91 %	8.89 %
II.	Cu 5.97 „	5.97 „
I.	ZnO 18.62 „	18.34 „
II.	ZnO 21.49 „	21.43 „ <sup>1</sup>

Wie man sieht, giebt die Methode völlig befriedigende Resultate und ist den bisher üblichen sicherlich vorzuziehen; was Schnelligkeit der Ausführung und Zuverlässigkeit anbelangt, steht sie selbst den elektrolytischen Bestimmungsmethoden nicht nach, und können wir dieselbe bestens empfohlen. Die unterphosphorige Säure läßt sich leicht herstellen durch Einwirkung von Barytwasser auf Phosphor und Zersetzung des Hypophosphits durch Schwefelsäure; dieselbe ist übrigens auch käuflich. Besonders wertvolle Dienste leistete uns die Methode, wie gesagt, bei der Trennung von Kupfer und Cadmium.

Es ist selbstverständlich, daß man auch von anderen Metallen, wie von Eisen, Aluminium, Kobalt, Nickel, Blei etc. das Kupfer mit unterphosphoriger Säure trennen kann und beabsichtigen wir in dieser Beziehung noch Versuche anzustellen. Bedingung ist natürlich, daß die unterphosphorige Säure auf die Salze des zweiten Metalles nicht reduzierend einwirkt, sowie daß keine Chlormetalle zugegen sind. Möglicherweise lassen sich die reduzierenden Eigenschaften des Reagenzes auch zur Bestimmung von Quecksilber verwenden; wir haben diese Frage ebenfalls in den Kreis unserer Untersuchung gezogen und hoffen bald näheres darüber mitteilen zu können.

<sup>1</sup> Um das Zink in der phosphorsäurehaltigen Lösung zu bestimmen, wurde dieselbe mit KCNS im Überschufs versetzt, H<sub>2</sub>S eingeleitet, das ZnS nach dem Filtrieren und Lösen in HCl nach bekannter Methode mit HgO in ZnO übergeführt und als solches zur Wägung gebracht.

München, Chem. Laborat. d. kgl. Akad. d. Wissensch., November 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. November 1895.

## Untersuchungen über die Löslichkeit beim Erstarrungspunkte der Lösungsmittel.

Von

HENRYK ARCTOWSKI.<sup>1</sup>

Mit 4 Figuren im Text.

Der Versuch zeigt, daß, im Falle einer Lösung, die festen Körper beim Erstarrungspunkte des Lösungsmittels, niemals in demselben vollständig unlöslich sind. Entgegen der Anschauung von ÉTARD erscheint mir diese Thatsache — ganz wie für Wasser — im allgemeinen für alle Lösungsmittel gültig zu sein.

Um diese Thatsache zu erklären, können, je nach dem Falle, zwei Anschauungen Gültigkeit haben:

1. Zunächst muß angenommen werden, daß der Schmelzpunkt des Lösungsmittels kein besonderer Punkt der Löslichkeitskurve ist. In anderen Worten kann man sagen, daß der flüssige Zustand der Materie keine ausschließliche Bedingung ist für die Eigenschaft, andere Körper zu lösen, denn die Löslichkeitskurven lassen sich bis über den Erstarrungspunkt hinaus verfolgen.

2. Man kann aber auch annehmen, daß, wenigstens in gewissen Fällen, die Erscheinung der Diffusion eines Körpers, in einer bestimmten Flüssigkeit, nur der chemischen Anziehung der Moleküle der beiden Körper zuzuschreiben ist. Und deshalb kann auch der Sättigungspunkt der Lösung, mit der Erniedrigung der Temperatur, nur bis zu einer gewissen Grenze herabfallen, und diese Grenze kann wohl, in manchen Fällen, der Ausscheidung und der Erstarrung einer bestimmten Molekularverbindung entsprechen.

Ich glaube, daß man nach unseren heutigen Erfahrungen wohl annehmen kann, daß, je nach dem Fall, den wir vor uns haben, beide dieser Erklärungen der Wirklichkeit entsprechen, und daß, während bestimmte Lösungen einfachen physikalischen Gemengen entsprechen, andere dagegen als wahre Molekularverbindungen (in flüssigem Zustande) betrachtet werden müssen.

<sup>1</sup> Nach dem Manuskript des Verf. deutsch von EDM. THIELE, Elberfeld.



Man kann die Lösungen nicht alle unter sich vergleichen; und es ist zu bemerken, daß gleichwie chemische Verbindungen, so haben auch manche Lösungen ganz besondere charakteristische Eigenschaften, die sich von denen der Komponenten sondern.

Als Belege dieser allgemeinen Betrachtungen können vorläufig die hier beschriebenen Untersuchungen dienen.

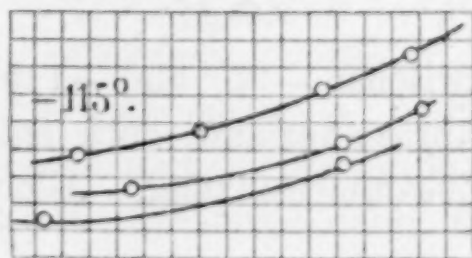
Aus meinen schon mitgeteilten Messungen über die Löslichkeit von Triphenylmethan, Diphenylamin und Naphtalin in Schwefelkohlenstoff, beim Erstarrungspunkte dieses Lösungsmittels, kann geschlossen werden, daß wahrscheinlich, im Falle solcher Lösungen, die Moleküle des Lösungsmittels und des gelösten Körpers von einander unabhängig sind. Dieser Lösungsvorgang ist ein rein physikalischer. Und wenn in diesem Falle die Kurven nicht zur Axe konvergieren, sondern im Gegenteil ihr asymptotisch verlaufen,<sup>1</sup> so kann der Grund hierfür nur der sein, daß die Diffusionstensionen dieser Substanzen in dieser Flüssigkeit sich bis über den Erstarrungspunkt des Lösungsmittels verfolgen, obgleich bei diesem Punkt eine Änderung der Kurve, wegen der Zustandsänderung des Lösungsmittels jedenfalls stattfinden muß.

Die Ordinaten sind hier nicht deswegen so klein, weil wir uns in der Nähe des Erstarrungspunktes des Lösungsmittels befinden, sondern weil die in Betracht kommenden Temperaturen sehr niedrige sind. Beim Erstarrungspunkt des Chloroforms ( $-70^{\circ}$ ) würden diese Ordinaten schon bedeutend größer sein, und noch beträchtlicher

<sup>1</sup> Es ergibt sich dies aus folgenden Bestimmungen:

Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.

100 g gesättigter Lösung	enthalten bei	$-83^{\circ}$	1.91 g	Triphenyl- methan
100 g	"	"	$-91^{\circ}$	
100 g	"	"	$-102^{\circ}$	
100 g	"	"	$-113\frac{1}{2}^{\circ}$	Diphenyl- amin
100 g	"	"	$-88\frac{1}{2}^{\circ}$	
100 g	"	"	$-117^{\circ}$	
100 g	"	"	$-82^{\circ}$	Naphtalin
100 g	"	"	$-89\frac{1}{2}^{\circ}$	
100	"	"	$-108\frac{1}{2}^{\circ}$	



Die nebenstehende Figur zeigt den Gang der Löslichkeitskurven dieser Körper in der Nähe des Erstarrungspunktes des Lösungsmittels (vergl. *Compt. rend.* Juli 1895).

bei dem Erstarrungspunkte des Tetrachlorkohlenstoffes oder des Benzols.

Im Falle von Lösungen anorganischer Körper in demselben Lösungsmittel, scheint dagegen die Lösungserscheinung kompliziertere Verhältnisse darzustellen, denn in diesem Falle werden die Löslichkeitskurven durch geknickte Linien dargestellt. Bestimmungen in der Nähe des Erstarrungspunktes des Schwefelkohlenstoffes ergaben mir folgende Zahlen:

100 g gesättigter Lösung enthalten bei	— 86 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> °	0.024 g	HgJ <sub>2</sub>	Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.
100 g " " " "	— 93°	0.023 g		
100 g " " " "	— 116°	0.017 g		
100 g " " " "	— 77°	4.84 g	Kryst. S	
100 g " " " "	— 84 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> °	4.46 g		
100 g " " " "	— 89°	4.29 g		
100 g " " " "	— 116°	2.99 g		
100 g " " " "	— 95°	45.4 g	Br	
100 g " " " "	— 110 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> °	39.0 g		
100 g " " " "	— 116°	36.9 g		
100 g " " " "	— 80°	0.509 g	J <sup>(1)</sup>	
100 g " " " "	— 87°	0.440 g		
100 g " " " "	— 92 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> °	0.391 g		
100 g " " " "	— 94°	0.378 g		

Die verhältnismäßig so beträchtliche Löslichkeit des Broms bei —116° erklärt sich sehr gut aus der Thatsache, daß wir uns bei dieser Temperatur nur um 108.7° unter dem Schmelzpunkt dieses Körpers befinden. Nach dem SCHRÖDER-LE CHATELLIER'schen Gesetz müßte die Löslichkeit, in molekularem Ausdruck berechnet, bei —116° gleich der des Jods bei +5° sein, vorausgesetzt, daß diese Lösungen rein physikalische sind.

Löslichkeitsbestimmungen von Zinntetrajodid in CS<sub>2</sub> ergaben folgende Zahlen:

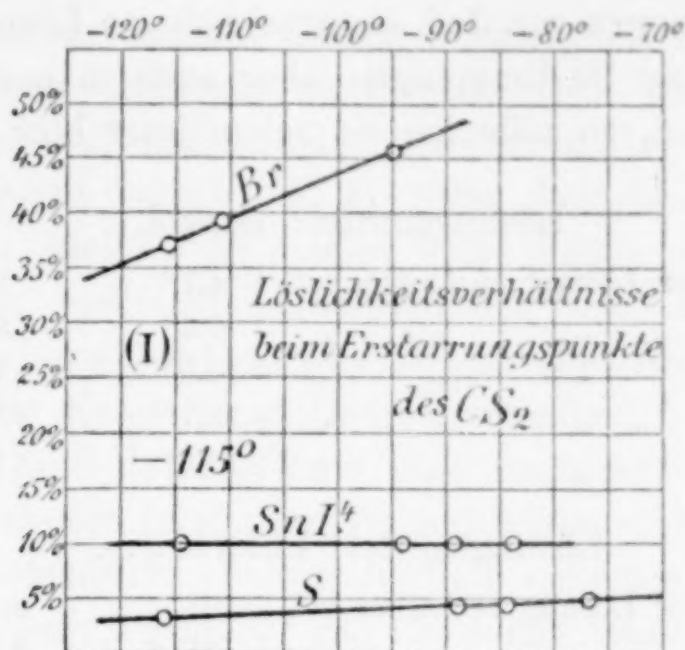
Lösungsmittel: Schwefelkohlenstoff.

100 g gesättigter Lösung enthalten bei	— 58°	16.27 g	SnJ <sub>4</sub>
100 g " " " "	— 84°	10.22 g	
100 g " " " "	— 89°	9.68 g	
100 g " " " "	— 94°	10.65 g	
100 g " " " "	— 114 $\frac{1}{2}$ °	9.41 g	

Diese Zahlen beweisen (s. Fig. I), daß zwischen —95° und —115° die Löslichkeitskurve parallel der Temperaturaxe verläuft, doch entspricht die Ordinate keiner molekularen Zusammensetzung. Aller-

<sup>1</sup> Letztere Zahlen wurden schon mitgeteilt: *Diese Zeitschr.* 6, 405.

dings ist es schwer, mit dem Zinntetraiodid befriedigende Resultate zu gewinnen. Bei diesen tiefen Temperaturen setzt sich aus der Lösung ein gelbes Pulver ab; aber man kann nicht entscheiden, ob



man es hier mit einer Adsorptionserscheinung oder mit einer Molekularverbindung zu thun hat. Gießt man die überstehende Flüssigkeit vorsichtig ab, und läßt die Temperatur des Gefäßes langsam steigen, so schmilzt das Pulver und Zinntetraiodid fällt in kleinen Krystallen aus, während zugleich eine ziemlich beträchtliche Menge Schwefelkohlenstoff frei wird.

Ogleich bei diesen anorganischen Verbindungen die Löslichkeitskurven nicht mehr krumme Linien sind, die asymptotisch verlaufen, ist es doch a priori anzunehmen, daß sie sich ebenfalls über den Erstarrungspunkt des Lösungsmittels fortsetzen müssen. Auch in diesem Falle kann dieser Punkt nicht der Anfangspunkt der Löslichkeitslinie, und deswegen der Lösungerscheinung selbst, sein. Diese Annahme müßte experimentell bestätigt werden; da es aber praktisch kaum ausführbar sein wird, während langer Zeit Temperaturen von  $-120^\circ$  bis  $-125^\circ$  zu erhalten, muß diese Untersuchung mit anderen Lösungsmitteln, als Schwefelkohlenstoff, weiter geführt werden. Da es andererseits schwierig sein wird, in kurzer Zeit gesättigte feste Lösungen zu erhalten, so könnte man die Löslichkeitskurve unterhalb des Erstarrungspunktes nur nach der Analogie bestimmen, — d. h. man mißt die Diffusionsgeschwindigkeit des Körpers oberhalb und unterhalb des Gefrierpunktes des Lösungsmittels, bestimmt dann die Löslichkeitskurve im flüssigen Zustande, und verlängert sie bis in den festen Zustand des Lösungsmittels



vermittelt nach den Diffusionsgeschwindigkeiten berechneten Ordinaten, — was thunlich ist, da die Diffusionsgeschwindigkeit proportional der Löslichkeit ist.

In Verfolg dieses Weges habe ich zur Orientierung einige Löslichkeitsbestimmungen von Jod in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt. Da diese Bestimmungen aber auch in anderer Beziehung von Interesse sind, so teile ich sie schon jetzt hier mit.

Lösungsmittel: Benzol.

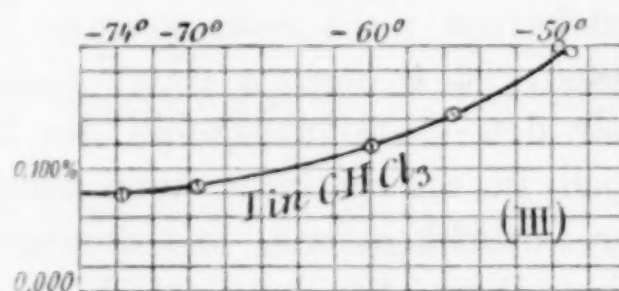
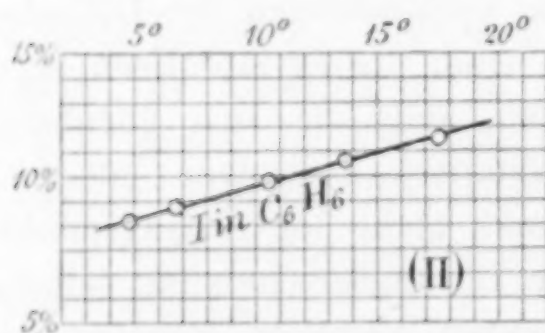
100 g gesättigter Lösung enthalten bei	+ 4.7°	8.08 g	Jod
100 g „ „ „ „	+ 6.6°	8.63 g	
100 g „ „ „ „	+ 10.5°	9.60 g	
100 g „ „ „ „	+ 13.7°	10.44 g	
100 g „ „ „ „	+ 16.3°	11.23 g	

Lösungsmittel: Chloroform.

100 g gesättigter Lösung enthalten bei	−49°	0.188 g	Jod
100 g „ „ „ „	−55½°	0.144 g	
100 g „ „ „ „	−60°	0.129 g	
100 g „ „ „ „	−69½°	0.089 g	
100 g „ „ „ „	−73½°	0.080 g	

Lösungsmittel: Äther.

100 g gesättigter Lösung enthalten bei	− 83°	15.39 g	Jod
100 g „ „ „ „	− 90°	14.58 g	
100 g „ „ „ „	−108°	15.09 g	



Figur III stellt die Löslichkeitskurve des Jods in Chloroform, Figur II die in Benzol dar; diese letzte ist eine gerade Linie.

Die Löslichkeit beim Erstarrungspunkte des Benzols ist beträchtlich, was nach dem SCHRÖDER-LE CHATELLIER'schen Gesetz vor auszusehen war. Betrachtet man übrigens eine Reihe von Lösungsmitteln, so werden alle Löslichkeitskurven eines und desselben Körpers, des Jods z. B., in molekularem Verhältnis ausgedrückt, über einander liegen, und die Ordinate bei den Erstarrungspunkten wird daher einen um so größeren Wert haben, je höher der Schmelzpunkt des Lösungsmittels liegt. Dieses Gesetz kann jedoch in aller

Strenge nur bei rein physikalischen Lösungen angewandt werden, und wird also in Wirklichkeit nur in sehr beschränkten Fällen den Thatsachen entsprechen. Ein auffallendes Beispiel hierfür bietet die Lösung des Jods in Äther, da hier die Werte entschieden zu beträchtlich sind, um diesen Lösungsvorgang als eine rein mechanische Erscheinung auffassen zu können. Nur die chemische Anziehung zwischen Jod und Lösungsmittel kann hier die Ursache sein, daß die Löslichkeit selbst bei so tiefen Temperaturen noch eine so beträchtliche bleibt. In diesem Falle haben wir vor uns eine Verbindung, die vielleicht keine Tendenz hat, bestimmten Verhältnissen zu entsprechen; — hier ist die chemische Anziehung so schwach, daß die Kraft der Schwere imstande ist, die Bestandteile zu scheiden, — und deshalb kann man auch auf ihre Zusammensetzung nicht aus den Löslichkeitsverhältnissen schließen. Übrigens liefs sich eine chemische Verwandtschaft zwischen Jod und Äther voraussehen, da sein Analogon, das Brom mit Äther, eine beständige Verbindung bildet.<sup>1</sup>

Endlich, es sei noch auf die interessante Thatsache aufmerksam gemacht, daß die Löslichkeitskurven des Jods in seinen verschiedenen Lösungsmitteln, beim Erstarrungspunkte derselben, sehr verschiedene Formen aufweisen werden. Vorläufig kann ich nur bemerken, daß, während die Benzollösung bei 4.4—4.5° zu einer anscheinend homogenen und stark gefärbten festen Lösung erstarrt, so scheidet dagegen die Chloroformlösung, beim Erstarren, das Jod in glänzenden Blättchen aus, welche das vollkommen durchsichtige und nur schwach gefärbte festgewordene Lösungsmittel durchsetzen. In diesem letzteren Falle wird also die Kurve sehr wahrscheinlich gebrochen erscheinen, und a priori scheint es mir nicht unmöglich, daß diese Erscheinung einer allgemeineren Regel entspricht.

Auch in dieser Richtung müssen die verschiedenen Lösungen individuell weiter studiert werden.

<sup>1</sup> Die Verbindung  $C_4H_{10}O \cdot 3Br$ , welche bei 0° entsteht und eine bei 22° schmelzende Substanz ist (BEILSTEIN, *Handbuch*, 3. Aufl., 1, 294).

Lüttich, *Institut de chimie générale*, 28. September 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Oktober 1895.

# Über das Nitroprussidnatrium.

Von

K. A. HOFMANN.

(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

## Dritte Abhandlung.

Am Schlusse meiner zweiten Mitteilung machte ich darauf aufmerksam, daß Amido- und Sulfitprussidnatrium nicht wie das Nitroprussidnatrium zwei, sondern drei Atome Natrium an Cyan gebunden enthalten. Hierbei wurde die Frage berührt, ob in der Nitroprussidwasserstoffsäure selber noch ein drittes Wasserstoffatom anzunehmen sei, oder ob dieses durch einen Reduktionsprozess bei der Bildung der beschriebenen Derivate hinzugekommen sei.

Ich habe nun das quaternäre Nitroprussidnatrium dargestellt und genau untersucht, außerdem aus Nitroprussidwasserstoff und verschiedenen Alkoholen esterartige Verbindungen erhalten; dieses experimentelle Material kann zwar mit der Annahme eines dritten Wasserstoffatoms im Nitroprussidnatrium vereint werden, zwingt aber nicht zu einer solchen.

Daß sich Nitroprussidkalium und Nitroprussidnatrium mit Kali- resp. Natronlauge zusammengebracht intensiv rotgelb färben unter Bildung neuer charakteristischer Salze hat schon PLAYFAIR<sup>1</sup> beobachtet.

Er analysierte auch die erhaltenen Verbindungen und fand Zahlen, die z. B. für das Kalisalz auf die moderne Formel  $\text{FeCy}_5\text{NOK}_2 + 2\text{KOH} + 4\text{H}_2\text{O}$  stimmen.

Seine Analyse des Natronsalzes ergab keine analoge Zusammensetzung und läßt sich überhaupt mit keiner chemisch möglichen Formel in Einklang bringen.

Ich habe nur das Natronsalz näher untersucht, da es weit besser krystallisiert als das Kalisalz.

<sup>1</sup> *Phil. Transakt.* (1849) **2**, 477; *Phil. Mag.* [3] **36**, 197 und *Journ. pr. Chem.* (1850) **2**, 36 ff.



Zehn Gramm Nitroprussidnatrium werden in ca. 100 ccm Wasser gelöst und mit 30 ccm 15%iger Natronlauge vermischt. Die vorher matt gelbrote Lösung wird nun prachtvoll leuchtend rotgelb und zeigt wie das Ferridcyankalium die Eigenschaft, die Gefäßwände gelb zu tingieren. Während Nitroprussidnatrium durch Alkohol aus wässriger Lösung nicht fällbar ist, bringt nunmehr dieser eine gelbe syrupförmige Abscheidung hervor. Um überschüssiges Natron zu entfernen, löst man in Wasser und fällt nochmals mit Alkohol. Dann stellt man zur Krystallisation in einen Vakuumexsiccator über Schwefelsäure.

Man vermeide bei all diesen Operationen das Eindringen von Kohlensäure oder eine über 15° steigende Temperaturerhöhung, da im ersteren Falle gewöhnliches Nitroprussidnatrium zurückgebildet wird, im letzteren aber nach einiger Zeit Zersetzung erfolgt zu Ferrocyan-natrium unter Abscheidung von Eisenhydroxyd und Bildung von Natriumnitrit.

Als bald scheiden sich aus der dickflüssigen Lösung prächtig gelbrote, dem Ferridcyankalium ähnlich sehende, oft  $\frac{1}{2}$  cm lange Tafeln ab. Herr Professor MUTHMANN hatte die Güte, die folgenden krystallographischen Daten festzustellen:

Krystallsystem monosymmetrisch. Nach der Symmetrieebene entwickelte dicke Tafeln, etwas nach der Vertikalaxe verlängert. Winkel  $\beta$  nach mikroskopischen Messungen 98°—100°. Formen (010) vorherrschend, (110), (011) und hier und da  $(\bar{1}01)$ .

Sehr stark pleochroitisch, gelb und schön blutrot. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Durch letztere tritt die stumpfe Bisectrix aus. Doppelbrechung ganz schwach. Die Axenebene bildet mit der c-Axe einen Winkel von ca. 19—21°.

In Wasser lösen sich die Krystalle sehr leicht mit intensiv rotgelber Farbe und zeigen die charakteristische Tinktion der Gefäßwände.

Schwefelammon färbt die Lösung nicht violett, sondern dunkelrot.

Die Analyse der zwischen Filtrierpapier getrockneten Krystalle führt zu der Formel  $\text{FeC}_5\text{N}_6\text{O}_2\text{Na}_4\text{H} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ :

	Berechnet:	Gefunden:
Fe	11.1 %	11.3 10.8 %
N	16.6 %	16.9 17.0 %
C	11.8 %	11.7 %
Na	18.2 %	17.8 17.9 %
H <sub>2</sub> O	35.6 %	35.3 35.8 %
H	4.1 %	4.4 %

Die Wasserbestimmung geschah durch Trocknen bei  $110^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz. Es blieb ein gelbes Pulver, das sich in Wasser klar mit rotgelber Farbe auflöst, ohne Eisenoxyd zu hinterlassen, also keine tiefergreifende Zersetzung erfahren hatte. Die bei  $110^{\circ}$  entweichenden 10 Mol. Wasser sind also als Krystallwasser anzusehen. Trocknet man bei  $140^{\circ}$ , so gehen 38.0% Wasser fort, doch ist alsdann die Substanz auch fast vollständig zersetzt. Die Lösung in Wasser enthält massenhaft Ferrocyannatrium, Eisenoxyd bleibt ungelöst.

Zur Eisen- und Natriumbestimmung wurde die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, mit etwas Salpetersäure aufgenommen, dann mit Wasser verdünnt und durch Ammoniak in der Siedehitze Eisenhydroxyd gefällt.

Das Filtrat wurde nach Zusatz von etwas Schwefelsäure zur Trockne gebracht und durch Glühen das Natriumsulfat von den Ammonsalzen befreit.

Die Kohlenstoff- und die Stickstoffbestimmung geschah durch Verbrennen der mit Bleichromat gemischten Substanz, im letzteren Falle im Kohlensäurestrom, also nach der Methode von DUMAS. Selbstverständlich wurden gut reduzierte Kupferspiralen vorgelegt.

Dem Natronsalz entspricht auch ein charakteristisches Silbersalz.

Um von vorn herein den Einwand auszuschließen, als sei dieses nur ein Gemenge von gewöhnlichem Nitroprussidsilber mit Silberoxyd, wurde der Silbernitratlösung Ammonnitrat (selbstredend völlig neutral) zugefügt, da dieses Silberoxyd zu lösen vermag. Beim Eingießen der Lösung des Natronsalzes fiel ein gelber, sich rasch absetzender Niederschlag aus.<sup>1</sup> Dieser wurde filtriert und mit etwas Wasser gewaschen. Viel Wasser färbt graubraun, doch kehrt die gelbe Farbe beim Trocknen über Schwefelsäure wieder, so daß es scheint, als rühre diese Veränderung nur von einer Wasseraufnahme her.

Die Analyse der auf Thon lufttrockenen Verbindung führt zu der Formel  $\text{FeC}_5\text{N}_6\text{Ag}_4\text{O}_2\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$ :

Berechnet:		Gefunden:
Fe	8.0 %	8.4 %
N	12.0 %	11.7 %
Ag	61.6 %	61.4 %
H <sub>2</sub> O	5.1 %	5.2 %

<sup>1</sup> Nitroprussidsilber ist fleischfarben.

Die Analyse des bei 90° zur Gewichtskonstanz getrockneten Präparates ergab für  $\text{FeC}_5\text{N}_6\text{Ag}_4\text{O}_2\text{H}$ :

	Berechnet:	Gefunden:
C	9.0 %	9.2 %
N	12.6 %	13.0 %
H	0.15 %	0.2 %

Aus den Analysen des Natrium- und des sich davon ableitenden Silbersalzes geht hervor, daß das Nitroprussidnatrium im stande ist, noch zwei Natrium- respektive Silberäquivalente anzulagern unter gleichzeitiger Aufnahme eines Atomes Sauerstoff. Ob das in der angeführten Formel hinzugezogene Wasserstoffatom wirklich vorhanden ist, läßt sich durch die Analyse nicht beweisen, da die 0.2% Wasserstoff in dem bei 90° getrockneten Silbersalz innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Wahrscheinlich gemacht wird allerdings die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe durch den Gewichtsverlust, den die vom Krystallwasser befreite Natriumverbindung bei 140° erleidet.

Wie kann man sich nun die Bindung der Metall- und Sauerstoffatome denken?

Von basischen Salzen im berechtigten Sinne dieses Wortes kann hier nicht die Rede sein. Denn Ätznatron und Silberoxyd sind typisch einsäurige Basen.

Molekulare Verbindungen von Natriumoxyd oder Silberoxyd mit Nitroprussidnatrium oder Nitroprussidsilber können unmöglich vorliegen, da, wie die Darstellung des Natronsalzes zeigt, dieses durch reines Wasser nicht zerlegt wird. Es kann beliebig oft in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt werden, stets bleibt es in seiner Zusammensetzung ungeändert. Wäre das Natron locker gebunden, so müßte bei dem enormen Lösungsbestreben dieser Base eine Zersetzung in Natronlauge und das sekundäre Nitroprussidnatrium eintreten.

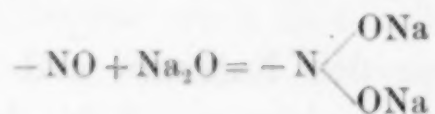
Für das Silbersalz läßt sich ganz analog schließen, daß unter der Einwirkung des Ammonitrates sekundäres Salz entstehen würde, wenn nicht eine entschiedene salzbildende Kraft entgegenwirkte.

Immerhin sind die beiden hinzugetretenen Metallatome nicht so fest gebunden, wie diejenigen des sekundären Salzes, Leitet man Kohlensäure durch die Lösung des quaternären Nitroprussidnatriums, so erfolgt alsbald eine Veränderung der Farbe von rotgelb nach



mattrot. Alkohol fällt alsdann Natriumkarbonat, während sekundäres Nitroprussidnatrium in Lösung bleibt.

Man könnte zunächst glauben, daß die beiden hinzutretenden Metallatome sich an die Stickoxydgruppe des Nitroprussidnatriums bänden unter Hinzunahme eines Atomes Sauerstoff. Die gewöhnlich angenommene Nitrosogruppe könnte in folgender Weise reagieren:



Nach den Erfahrungen aber, die man über die Sauerstoffsäuren des Stickstoffes besitzt, würde eine solche Verbindung durch Wasser unter Abspaltung von Ätznatron in das primäre Salz übergeführt werden. Man wird daher annehmen müssen, daß nur ein Natriumhydroxyd an die Stickoxydgruppe getreten sei, die drei anderen Metallatome sind dann an Cyan gebunden.

Weder Ferro- noch Ferridcyankalium sind im stande, weiteres Alkali zu binden, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugte.

Setzt man zu einer konzentrierten Lösung von Ferrocyanalium starke Kalilauge, so fällt allerdings ein Salz aus, das sich in seinem Ansehen wohl unterscheidet vom bekannten Blutlaugensalz. Die Krystalle sind schön glänzende farblose Schuppen.

Die Analyse ergab für  $\text{FeCy}_6\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :

	Berechnet:	Gefunden:
Fe	13.3 %	13.1 %
N	20.0 %	20.0 %
H <sub>2</sub> O	12.8 %	13.1 %

Daraus folgt, daß trotz des veränderten Aussehens gewöhnliches gelbes Blutlaugensalz vorlag.

Aus einer Lösung von Ferridcyankalium fällt Kalilauge ein schön rotes Krystallpulver, dessen Analyse bewies, daß unverändertes rotes Blutlaugensalz vorlag. Analyse für  $\text{FeCy}_6\text{K}_3$ :

	Berechnet:	Gefunden:
Fe	17.0 %	17.2 %
N	25.5 %	25.3 %
H <sub>2</sub> O	0.0 %	0.3 %

Die Fähigkeit des Nitroprussidnatriums, zwei weitere Metallatome aufzunehmen, von denen vermutlich eines an Cyan tritt, führt zu der Annahme, daß im Nitroprussidnatrium eine Cyangruppe

eine andere Rolle spielt als im Ferro- und Ferricyankalium die gesättigten Cyanreste. Am einfachsten würde sich dies erklären, wenn das Nitroprussidnatrium noch eine Blausäuregruppe enthielte,

seine Formel mithin  $\text{Fe} \begin{array}{c} \text{Na}_2 \\ \text{Cy}_5\text{H} \\ \text{NO} \end{array}$  wäre.

Dann sollte aber ein tertiäres Salz darstellbar sein. Ich habe zahlreiche Versuche der Art angestellt, jedoch ohne Erfolg.

Beim Zusammenbringen von 1 Mol. Nitroprussidnatrium mit 1 Mol. Natriumhydroxyd in wässriger Lösung und Verdunsten im Exsiccator scheidet sich zuerst das verhältnismäßig schwerer lösliche sekundäre Natronsalz ab, während aus den Mutterlaugen quaternäres Salz krystallisiert.

Die Annahme eines dritten Cyanwasserstoffmoleküls im Nitroprussidwasserstoff ist daher unstatthaft. Doch kann man folgende Erwägung anstellen.

Es ist aus der organischen Chemie bekannt, daß die Nitrosogruppe ein starkes Bestreben zeigt, in die Oximidogruppe überzugehen. So wird Methylacetessigester durch salpetrige Säure unter Kohlensäureabspaltung in Isonitrosomethylacetone übergeführt. Überhaupt nimmt die Nitrosogruppe mit Leichtigkeit ein neben ihr an demselben Kohlenstoffatom sitzendes Wasserstoffatom auf, um in die Isonitrosoform überzugehen. Nimmt man eine ähnliche Verschiebung auch in unserem Falle an, so würde aus  $\text{Fe} \begin{array}{c} \text{Cy}_5\text{Na}_2\text{H} \\ \text{NO} \end{array}$

entstehen  $\text{Fe} \begin{array}{c} \text{Cy}_5\text{Na}_2 \\ \text{NOH} \end{array}$  wohl unter gleichzeitigem Eintritt einer Cyanstickoxydbindung.

Da die Oximidogruppe verhältnismäßig schwach saure Natur besitzt, so wäre auch verständlich, warum beim Neutralisieren der Nitroprussidwasserstoffsäure mit Alkali nur zwei Äquivalente Metall aufgenommen werden. Überschüssiges Alkali bildet dann in primärer

Reaktion das tertiäre Salz  $\text{Fe} \begin{array}{c} \text{Cy}_5\text{Na}_2 \\ \text{NONa} \end{array}$ , welches sogleich ein Molekül

Natriumhydroxyd aufnimmt, so daß das quaternäre Salz  $\text{Fe} \begin{array}{c} \text{Cy}_5\text{Na}_3 \\ \text{OH} \\ \text{NONa} \end{array}$  entsteht.

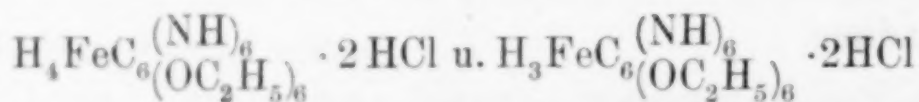
Dafs der Übergang des sekundären Salzes in das quaternäre unter erheblichen Bindungsänderungen vor sich geht, läfst sich schon äufserlich aus dem auffallenden Umschlag der Färbung von mattem Gelbrot in leuchtendes intensives Rotgelb schliessen.

Aus den organischen Oximen läfst sich durch Säuren Hydroxylamin abspalten; gleiches könnte man nun bei der Zersetzung des Nitroprussidwasserstoffes erwarten. Doch erfolgt diese erst, wenn man die Substanz mit Salzsäure im Einschmelzrohr auf 130—140°

erhitzt. Sollte nun aus dem Körper  $\text{Fe} \begin{array}{c} \text{Cy}_5\text{H}_2 \\ | \\ \text{NOH} \end{array}$  Hydroxylamin aus-

treten, so müfste zu dem Eisencyanrest Sauerstoff treten, analog wie Acetoxim in Aceton und Hydroxylamin zerfällt. Es entstünde also gleichzeitig eine Ferriverbindung. Giebt man nun zu einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von Ferridcyankalium salzsaures Hydroxylamin und dann Ferrichlorid, so tritt sofort ein intensiv blauer Niederschlag auf, ein Beweis, dafs das Hydroxylamin in saurer Lösung eine der beiden Ferriverbindungen reduziert hat, wobei es natürlich selber oxydiert wird. Man kann also nicht erwarten, dafs aus Nitroprussidnatrium, wenn ihm die Oximidoformel zukommt, Hydroxylamin abspaltbar ist. Die in der organischen Chemie zum Nachweis einer Oximidogruppe dienenden Reagentien, wie Essigsäureanhydrid, Benzylchlorid, Acetylchlorid, blieben bei gewöhnlicher Temperatur wirkungslos, während beim Erwärmen blaue Zersetzungsprodukte entstanden.

M. FREUND hat vor längerer Zeit<sup>1</sup> die von BUFF<sup>2</sup> dargestellten vermeintlichen Ester der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure als salzsaure Imidoäther von der Formel



angesprochen. Diese Verbindungen entstehen durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die absolut alkoholische Lösung von Ferro- resp. Ferricyanwasserstoffsäure. Sie sind sehr zersetzlich und gehen schon beim Trocknen unter Verlust von Alkohol und Chlorwasserstoff in die zu Grunde liegenden Säuren über. Am Schlusse seiner interessanten Publikation<sup>1</sup> erwähnt FREUND noch, dafs er auch die Nitroprussidwasserstoffsäure in den Kreis der Untersuchung gezogen

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **21**, 936.

<sup>2</sup> *Ann. Chem. Pharm.* **91**, 253.



habe. Gemäß einer mir brieflich gemachten freundlichen Mitteilung ist aber der Verfasser durch anderweitige Inanspruchnahme verhindert, die bezüglichen Versuche weiterzuführen.

Ich übergoss fein gepulvertes, krystallwasserhaltiges Nitroprussidnatrium mit dem zwanzigfachen Gewichte reinen Methylalkohols und leitete unter Eiskühlung Chlorwasserstoff ein, bis die Lösung an der Luft stark rauchte. Nach eintägigem Stehen unter Luftabschluß bei gewöhnlicher Temperatur war ein pulveriger Niederschlag von Chlornatrium und eine gelbrote Lösung entstanden. Diese wurde filtriert und im Vakuum erst über Ätzkali, dann über Schwefelsäure konzentriert. Es schieden sich rote körnige Krystalle ab, die unter möglichstem Ausschluß von Wasserdampf rasch auf Thon im Exsiccator getrocknet wurden. Läßt man nämlich das Präparat feucht an der Luft liegen, so färbt es sich alsbald grün. Das zwei Stunden über Schwefelsäure und dann zwei Stunden über Ätznatron bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Druck getrocknete, rot gefärbte Krystallpulver zeigt diese Veränderlichkeit nicht mehr.

Die Analyse ergab für  $\text{FeCy}_5\text{NOCH}_3\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ :

Gefunden:		Berechnet:	
Fe	20.5 %	Fe	20.8 %
C	26.4 %	C	26.8 %
H	3.3 %	H	3.3 %

Zur Prüfung auf Chlorwasserstoff wurde die Substanz mit dem 15fachen Gewicht einer Mischung von 9 Tln. Soda und 1 Tl. Kaliumnitrat geschmolzen, bis die Gasentwicklung nachgelassen hatte. Nach dem Aufnehmen mit Wasser und Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure wurde mit Silbernitrat versetzt. Die auftretende, sehr schwache Trübung wurde auf gewogenem Filter gesammelt. Auf Chlor berechnet ergaben sich 0.4 und 0.5 %.

Dieser Chlorgehalt ist demnach als eine Verunreinigung wohl durch anhaftendes Chlormethyl zu betrachten, wofür auch ein der Substanz anhaftender, schwach stechender Geruch spricht.

Bei schärferem Trocknen, z. B. im Vakuum über Ätzkali, verliert sich zwar dieser, doch zeigt sich alsdann auch ein Defizit im Kohlenstoffgehalte.

Löst man aber die zuerst ausgeschiedenen Krystalle in Methylalkohol und konzentriert über Schwefelsäure, bis wieder Krystallisation erfolgt, so erhält man den Körper völlig chlorfrei. Auf Thon

über Ätznatron während zweier Stunden getrocknete Substanz ergab für  $\text{FeCy}_5\text{NOCH}_3\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ :

	Berechnet:	Gefunden:
Fe	20.8 %	21.0 %
C	26.8 %	27.1 %
H	3.3 %	3.3 %
N	31.2 %	31.1 %

Diese Krystalle waren in Wasser leicht löslich mit rotstichig gelber Farbe, ebenso in verdünnter Natronlauge. Diese Lösung gab mit Schwefelammon die charakteristische blauviolette Farbe, die Nitroprussidnatrium mit den Alkalisulfiden zeigt.

In ganz analoger Weise wurde eine Äthylverbindung erhalten. Diese krystallisierte in kleinen glänzenden, hellroten doppelbrechenden Blättchen. Auf porösem Thon und dann eine Stunde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab für  $\text{FeCy}_5\text{NOC}_2\text{H}_5\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ :

	Gefunden:	Berechnet:
Fe	18.7 %	18.6 %
C	27.8 %	27.9 %
H	4.4 %	4.3 %

Beim Liegen an der Luft ist die anfangs noch Chloräthyl enthaltende Äthylverbindung unter Grünfärbung leicht zersetzlich. Mit Alkalikarbonat und Schwefelammon gab sie die Nitroprussidreaktion.

Die Propylverbindung wurde nach demselben Verfahren wie die vorhergehenden erhalten. Sie krystallisiert leichter und stellt hellrote, an der Luft schnell grün anlaufende Krystallaggregate dar. Zur Analyse wurde zunächst auf Thon, dann eine Stunde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet für  $\text{FeCy}_5\text{NOC}_3\text{H}_7\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ :

	Berechnet:	Gefunden:
Fe	18.0 %	18.3 %
C	30.9 %	31.0 %
H	4.1 %	4.2 %

Die verhältnismäßig geringe Beständigkeit der besprochenen Alkoholverbindungen erinnert zunächst an die von FREUND beschriebenen Imidoäther der Ferro- und der Ferricyanwasserstoffsäure. Doch ist zunächst der anfänglich gefundene Chlorgehalt viel zu gering, als daß er irgend einer rationellen Formel entspräche, außerdem läßt er sich durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol

vollständig entfernen. Sodann trifft bei den Präparaten FREUND's auf jede Cyangruppe ein Alkoholmolekül, bei den von mir dargestellten aber auf 5 Cyangruppen nur ein Alkoholrest. Ich glaube daher diesen als an die Stickoxydgruppe gebunden annehmen zu dürfen. In den oben angeführten Formeln ist dieser Anschauung bereits Rechnung getragen worden, sie stellen die Reaktion gleichsam als eine Esterbildung zwischen der Oximidogruppe und den betreffenden Alkoholen dar.

Dafs meine Alkoholverbindungen keine Analoga der von FREUND aufgefundenen Imidoäther sind, rührt wohl zunächst daher, dafs ich eine geringere Menge, von Chlorwasserstoffgas anwandte. Ob sich aus dem Nitroprussidwasserstoff unter anderen Bedingungen wirkliche analoge Imidoäther erhalten lassen, will ich nicht entscheiden, um so weniger als solche für die charakteristische Stickoxydgruppe belanglos wären.

Soviel zu Gunsten der Oximidoformel  $\text{FeCy}_5\text{NOHH}_2$ .

Nimmt man die analytisch fast gleichbedeutende Formel von GERHARDT, nämlich  $\text{FeCy}_5\text{NOH}_2$  an, so ist zwar die Bildung der eben beschriebenen Alkoholverbindungen weniger leicht zu erklären, aber es läßt sich alsdann zwischen Ferrocyanatrium, Sulfitprussidnatrium und quaternärem Nitronprussidsalz eine merkwürdige Analogie aufstellen, die ohne weitere Erläuterung aus den Formeln sich ergibt:  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3.\text{NaCy}$  —  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3.\text{Na}_2\text{SO}_3$  —  $\text{FeCy}_5\text{Na}_3.\text{NaNO}_2$ . Bei letzterer Verbindung ist in den vorhin gebrauchten Formeln das analytisch nicht zu beweisende Wasserstoffatom weggelassen.

In der alsbald erscheinenden Schlußabhandlung werde ich einige weitere, bisher unbekannte Reaktionen der Nitroprusside besprechen und die eben nur berührten theoretischen Gesichtspunkte näher ausführen.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1895.



# Neue Darstellungsmethoden des Phenylesters der Eisentetranitrososulfosäure.

Von

K. A. HOFMANN und O. F. WIEDE.

(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften  
zu München.)

## Dritte Mitteilung.

Wir haben vor kurzem eine neue Darstellungsweise von Estern der Eisentetranitrososulfosäure beschrieben.<sup>1</sup> Es gelang uns durch Einleiten von Stickoxyd in ein wässeriges Gemisch von Eisenhydroxydul und Äthylmerkaptan den früher von PAVEL<sup>2</sup> durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Kalisalz der Eisentetranitrososulfosäure dargestellten Äthylester dieser Säure in befriedigender Ausbeute zu erhalten. Wiederholte Versuche ergaben schliesslich eine Maximalausbeute von 37 g aus 25 g Ester Merkaptan und 225 g Eisenvitriol. In analoger Weise vermochten wir das bis dahin noch unbekannte Dinitrosoeisenphenylmerkaptid aus seinen Komponenten aufzubauen. Die Bildung von Phenyldisulfid verminderte hier die Ausbeute derart, dass wir nur im stande waren, den Schmelzpunkt (179°) und die Zusammensetzung durch eine vollständige Analyse festzustellen.

In letzter Zeit fanden wir nun, dass bei der Einwirkung sowohl von Phenylhydrazin, als auch von Diazobenzolnitrat auf das Kalisalz der Eisenheptanitrososulfosäure der Phenylester der Tetrasäure  $C_6H_5SFe(NO)_2$  auf verhältnismässig glatte Weise entsteht. — Mischt man reines Phenylhydrazin mit dem erwähnten trockenen Kalisalz  $Fe_4(NO)_7S_3K + H_2O$ , so findet eine sehr lebhafte Reaktion statt. Unter heftigem Aufschäumen entweicht Stickstoff und tritt ein intensiver Geruch nach Thiophenol auf, das bei der hohen Temperatur verdampft. Im Rückstande verbleibt hauptsächlich Eisenoxyd neben undefinierbaren Harzen. Um die Reaktion zu mässigen wirkten wir in der Folge mit berechneten Mengen Phenylhydrazin (7 Mol.) einmal auf die wässrige, dann auch auf die alkoholische

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 9, 300.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. (1882), 2607.

Lösung des Heptasalzes (1 Mol.) ein. Trotz der Verdünnung durch die angewandten Lösungsmittel ist es zweckmässig, unter stetiger Eiskühlung zu arbeiten. Als bald nach Zugabe des Phenylhydrazins tritt schwache Gasentwicklung ein. Nach ungefähr 2 Tagen ist die Reaktion beendet und an Stelle des charakteristischen Kaliumheptasulfonates krystallisieren aus der alkalisch reagierenden Flüssigkeit braune glänzende Blättchen aus, vermischt mit braunem, amorphen Eisenoxyd. Man nimmt in wenig heissem Benzol auf, filtriert und läßt durch Abkühlen krystallisieren. Das entstehende krystallinische Produkt zeigt den Schmelzpunkt  $179^{\circ}$ . Die Kontrolle für die Reinheit läßt sich übrigens hier durch den Schmelzpunkt nicht mit der gewohnten Sicherheit führen. Es zeigt sich nämlich, daß heisser Alkohol oder Aceton geringe Mengen von Phenyldisulfid (Schmelzpunkt  $60^{\circ}$ ) ausziehen, trotzdem die Schärfe des Schmelzpunktes keine Beimengung verriet. Man erhält infolge dessen leicht ein gewisses Plus an Kohlenstoff. Über Schwefelsäure im Vakuum 1 Stunde getrocknet ergab die Substanz bei der Analyse die Formel  $C_6H_5SFe(NO_2)$ :

	Gefundene Prozente	Berechnete Prozente
Fe	25.3	24.9
N	12.5	12.4
S	—	14.2
C	33.3, 33.3, 33.5	32.0
H	2.38, 2.3, 2.4	2.2

Zur Eisenbestimmung wurde die Verbindung mit rauchender Salpetersäure zersetzt und das Eisen mit Ammoniak zur Fällung gebracht. Beim einfachen Glühen der Substanz ist dieselbe zu flüchtig, und gehen daher Eisenoxydflocken in großer Menge fort. Die Stickstoffbestimmung, sowie die Kohlenstoffbestimmung geschah durch Verbrennen im Rohr. Bei der Kohlenstoffbestimmung war das Kupferoxyd mit grobkörnigem Bleichromat gemischt, um etwaige Sauerstoffverbindungen des Schwefels zurückzuhalten. Um das Übergehen höherer Stickoxyde zu vermeiden, waren 2 gut reduzierte Kupferspiralen vorgelegt. Außerdem war die Substanz im Schiffchen innig mit Bleichromat gemengt. — Auffallend war, daß zu den Verbrennungen kein Rohr zweimal benutzt werden konnte, da nach jeder Verbrennung beim Erkalten dasselbe an der Stelle des Schiff-



chens zersprang. Es ist dies wohl auf eine teilweise Flüchtigkeit der Verbindung zurückzuführen, wie man denn auch jedesmal einen Anflug von Eisenoxyd an den Glaswandungen beobachten konnte.

Es liegt in obiger Verbindung also der Phenylester der Tetrasäure vor, trotzdem sich dieses aus Alkohol erhaltene Präparat durch sein Aussehen, braune Krystallplättchen, unterschied von den aus wässriger Lösung erhaltenen schwarzen blätterigen Krystallen.<sup>1</sup> Es kann also der Phenylester auch im reinen Zustande je nach der Darstellungsweise glänzend braune, oder glänzend schwarze Plättchen bilden, die aber den gleichen Schmelzpunkt besitzen, auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Benzol keinen Zweifel an der Identität zulassen. Wahrscheinlich hängt die Verschiedenheit der Färbung mit dem ausgeprägten Dichtroismus, der der ganzen Klasse der Nitrosоеisenverbindungen eigen ist, zusammen.

Die Reaktion des Phenylhydrazins mußte zunächst befremden, doch fanden wir bald eine befriedigende Aufklärung ihres Verlaufes.

Bringt man nämlich Diazobenzolnitrat in äquimolekularer Menge zu dem Kalisalz der Eisenheptanitrososulfosäure, so entsteht in guter Ausbeute der mehrfach erwähnte Phenylester. 12 g reines krystallisiertes Diazobenzolnitrat werden allmählich zu der berechneten Menge Kaliumeisenheptasulfonat in abs. Alkohol hinzugefügt. Trotz guter Eiskühlung findet alsbald Gasentwicklung statt. Es entweicht Stickstoff und nach wenigen Minuten fällt ein Gemenge von Eisenoxyd und dem krystallisierten Nitrosоеisenphenylmerkaptid aus. Der Niederschlag wird mit heißem Alkohol extrahiert und dann in siedend heißem Benzol gelöst. Beim Erkalten krystallisierten braune, glänzende Plättchen aus, die bei 179° schmolzen und, über Schwefelsäure während einer Stunde im Vakuum getrocknet, bei der Analyse 25.4% Fe ergaben. Für  $C_6H_5SFe(NO)_2$  folgen 24.9% Fe.

Aus dem Kalisalze der Heptasäure ist also durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat der Phenylester der Tetrasäure entstanden. Nun hat LEUCKART<sup>2</sup> eine interessante Darstellungsweise von Thiophenolen gefunden, die darauf beruht, daß aus Diazobenzolchlorid und xanthogensaurem Kali unter Stickstoffentwicklung der Xanthogensäurephenylester gebildet wird, der dann beim Kochen mit alkoholischem Kali in Kohlenoxysulfid und in Thiophenol sich spalten läßt.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 9, 302.

<sup>2</sup> Journ. pr. Chem. (1890) 41, 186.



Mit Vorteil läßt sich das xanthogensaure Kali ersetzen<sup>1</sup> durch das aus Schwefelkohlenstoff und Kali hergestellte Dithiokarbonat. Dies liefert mit Diazobenzolchlorid  $\text{CO}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$  und dies beim Verseifen Thiophenol. Aus Thiosulfaten und Diazobenzolsalzen entstehen ölige Produkte, die beim Verseifen in Thiophenol und Sulfite zerfallen. Aus diesen Beispielen geht hervor, daß an Schwefel gebundenes Kalium bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid gegen den Phenylrest unter Stickstoffabspaltung ersetzbar ist.

In unserem Falle sollte aus Kaliumheptasulfonat und Diazobenzolsalz der Phenylester der Heptasäure entstehen. Nun hat aber bereits PAVEL gefunden, und wir konnten diese Beobachtung bestätigen, daß die Salze der Heptasäure durch Jodäthyl zersetzt werden. Wirkt man mit Alkali auf das Heptasalz ein, so entsteht daraus Tetrasalz und dies giebt mit Jodäthyl leicht den Äthylester. Es scheint, als ob der Aufbau des Heptasäuremoleküls den Eintritt umfangreicherer Reste an Stelle des Säurewasserstoffs nur unter gleichzeitiger Sprengung des Moleküls zuliefse. Da nun bei der von PAVEL studierten Aufspaltung der Heptasäure durch Einwirkung von Alkali Tetrasalz entsteht, so dürfte die Bildung eines Phenylesters der Tetrasäure bei Verwendung von Diazobenzolnitrat wohl erklärt sein.

Daß Phenylhydrazin bei Gegenwart der zahlreichen Nitroso- gruppen der Heptasäure vorübergehend in Diazobenzol, wohl durch einen Oxydationsvorgang auf Kosten eines Teiles der Heptasäure, verwandelt werden kann, erscheint uns möglich, und so wäre ein Zusammenhang zwischen den beiden eben beschriebenen Bildungsweisen des Dinitrosoeisenphenylmerkaptids gefunden. Zum Schlusse möchten wir noch die Molekulargewichtsbestimmung unseres nunmehr leicht erhältlichen Körpers anfügen. Zwar löst sich unser Ester in kaltem Benzol nur schwer, doch konnten wir zu befriedigenden Resultaten gelangen:

Lösungsmittel	Angewandte Substanz	Depression
29.43 g $\left\{ \begin{array}{l} x_1 \\ \text{Benzol} \end{array} \right.$	0.0714	0.029°
$\left. \begin{array}{l} \\ x_2 \end{array} \right\}$	0.1626	0.068°

Molekulargewichte:  $x_1 = 418$ ,  $x_2 = 406$ .

<sup>1</sup> LUSTIG, *Chem. Ber.* (1891), 565 R. DACCOMO, *Centralbl.* (1891) 2, 657.

Eine nochmalige Bestimmung mit sorgfältigst gereinigtem Material ergab:

Lösungsmittel	Angewandte Substanz	Depression
23.33 g { $x_1$	0.2893	0.147°
Benzol { $x_2$	0.3185	0.162°

Molekulargewicht:  $x_1 = 422$ ,  $x_2 = 420$ .

Berechnetes Molekulargewicht für  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SFe}(\text{NO})_2]_2 = 450$ .

Also auch dieser Ester besitzt wie der Athylester<sup>1</sup> in Benzollösung ein doppelt so großes Molekül, als wir in unseren Analysenformeln angeben. Indessen haben die Doppelformeln, soweit es sich um die bis jetzt bekannten Reaktionen dieser Körper, wie auch der Tetrasäure selber handelt, keinen Vorteil vor den einfachen voraus.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 9, 299.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1895.

## Referate.

---

### Die Chemie bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens.

VON FR. HEUSLER.

Mit 4 Figuren im Text.

Es ist bekannt, daß bis vor kurzem die höchste für wissenschaftliche wie industrielle Zwecke erreichbare Temperatur bei etwa 2000° lag. Die Idee, eine weitere Steigerung dieser Grenze durch die Benutzung der Wärme des elektrischen Flammenbogens zu erzeugen, ist nicht neu (s. u.). Aber erst der neuesten Zeit ist es vorbehalten geblieben, diese Idee voll auszunutzen und insbesondere Apparate zu konstruieren, welche ein bequemes Experimentieren und damit ein systematisches Studium der bei so hohen Temperaturen verlaufenden chemischen Vorgänge erlauben. Man verdankt diesen Fortschritt dem französischen Chemiker H. MOISSAN, welcher infolge seiner Versuche zur künstlichen Darstellung des Diamanten das Problem der Erzeugung höchster Temperaturen sich stellte und löste.

#### Elektrische Öfen nach MOISSAN.

Das Prinzip der MOISSAN'schen Öfen besteht darin, daß die zu erhitzende Substanz in einem möglichst kleinen, von feuerfestem Material eingeschlossenem Raume der Wirkung eines kräftigen elektrischen Flammenbogens ausgesetzt wird. Dabei ist indes, und das ist das Wesentliche an der ganzen Einrichtung, die Anordnung so getroffen, daß die Substanz nicht im Flammenbogen, sondern außerhalb desselben sich befindet. Die Wirkung auf die Substanz ist also eine rein thermische, nicht gleichzeitig elektrolytische; auch wird die Einwirkung der im Flammenbogen stets befindlichen Dämpfe von Kohlenstoff und anorganischen Verbindungen auf die Substanz, welche erhitzt werden soll, vermieden. Schließlich sind die Elektroden beweglich, was, wie wir sehen werden, ein sehr wesentlicher Umstand ist, der es erlaubt, während der Dauer eines Versuches die Stromstärke und damit die Temperatur konstant zu erhalten.

MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [7] 4, 365) hat seinem Ofen für verschiedene Zwecke verschiedene Formen gegeben, welche wir nunmehr näher betrachten müssen.



1. Der elektrische Ofen aus gebranntem Kalk ist die älteste dieser Formen (*Compt. rend.* 115, 988). Die Anordnung des Ofens, welcher im wesentlichen aus zwei auf einander passenden Kalkplatten besteht, geht aus Fig. 1 hervor.

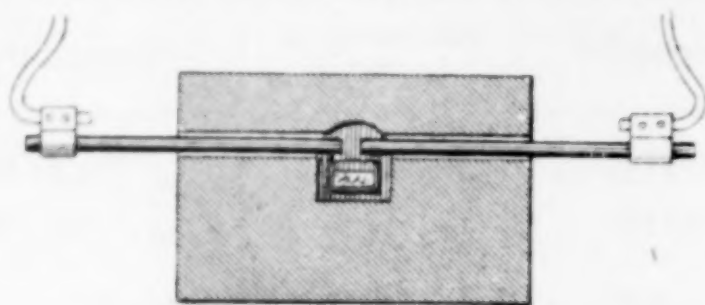


Fig. 1.

Die untere dieser Platten ist ausgehöhlt und nimmt einen kleinen Kohletiegel auf, in welchem sich die zu erhitzende Substanz befindet. Die Elektroden werden durch zwei in die Kalkplatten eingebaute Kanäle eingeführt. Die Dimensionen des Apparates richten sich nach der Stromstärke. Bei einem Strom von 35—40 Amp. und 55 Volts ist der untere Kalkblock 16—18 cm lang, 15 cm breit und 8 cm hoch; der Deckel hat die gleichen Dimensionen, doch eine Höhe von nur 5—6 cm. Wendet man einen Strom von 450 Amp. und 75 Volt an, so beträgt die Länge des Ofens 22—25 cm.

Die Elektroden sind Kohlenstäbe, welche möglichst aschefrei sein müssen. Zu ihrer Herstellung wird Retortenkohle gepulvert, zur Entfernung des Eisens, welches dieselbe enthält, mit Säuren gewaschen, sodann calciniert und mit Theer zu Cylindern geformt. Die letzteren werden einem hohen Druck ausgesetzt, getrocknet und geglüht. Der Aschegehalt der Elektroden darf höchstens 1% betragen. Die Dimensionen der Elektroden entsprechen denen des Ofens. Für den erwähnten kleineren Ofen benutzt MOISSAN Elektroden von 20 cm Länge und 12 mm Durchmesser.

Die aus Retortenkohle gefertigten Tiegel werden auf eine Unterlage von Magnesia gestellt, da eine Berührung derselben mit dem Kalk die Bildung von Calciumkarbid zur Folge haben würde.

Bei der Ausführung eines Versuches stellt man die eine Elektrode so, daß ihre Spitze genau in der Mitte des Ofens steht, während die Spitze der anderen Elektrode etwa 2—3 cm entfernt ist. Man läßt nun den elektrischen Strom Zutreten und bewirkt durch allmähliches Nähern der zweiten Elektrode an die erste die Bildung des Flammenbogens.

Als bald bemerkt man einen starken Blausäuregeruch, welcher daher stammt, daß der im Apparat befindliche Wasserdampf mit der heißen Kohle Acetylen und, nach der BERTHELOT'schen Synthese, weiterhin Blausäure bildet. Infolge dessen hat zu Beginn das von dem Ofen ausgestrahlte Licht eine schöne Purpurfarbe, welche indes bald verschwindet.

Nach einiger Zeit muß man die Elektrodenspitzen weiter von einander entfernen, das ist in besonders starkem Maße der Fall, wenn sich im Inneren des Ofens Metaldämpfe, welche die Elektrizität gut leiten, z. B. Aluminiumdampf, bilden. Die Entfernung beider Spitzen, welche so reguliert wird, daß Voltmeter und Ampèremeter konstant bleiben, kann dann auf 5—6 cm steigen.

Allmählich werden die Elektroden glühend und mächtige Flammen schlagen aus den beiden Öffnungen des Ofens heraus, welche die sich verflüchtigenden

Bestandteile des Ofens bzw. der in den Tiegel eingesetzten Substanz mit sich führen.

Während die mit dem Flammenbogen in Berührung kommenden Wände des Kalkofens schmelzen, hat der Kalk ein so geringes Wärmeleitungsvermögen, daß man den Ofen außen während des Versuches mit der Hand anfassen kann. Das kommt natürlich dem Zweck, die Wärme auf einen kleinen Raum zu konzentrieren, sehr zu statten. Versuche, Öfen von Magnesia und Kohle statt von Kalk zu benutzen (wobei natürlich in letzterem Falle die Elektroden durch Magnesia isoliert werden), haben ungünstigere Resultate gegeben, weil diese Materialien zu gute Wärmeleiter sind.

Beim Arbeiten mit dem elektrischen Ofen muß der Experimentator die Augen durch schwarze Gläser schützen, auch ist durch Ventilation des Laboratoriums die schädliche Wirkung des dem Ofen entströmenden Kohlenoxydgases zu beseitigen.

2. Der elektrische Ofen aus Calciumkarbonat bietet den Vorteil, daß dieses Material, im Gegensatz zum gebrannten Kalk in beliebig großen Stücken zu haben und leichter zu bearbeiten ist. Die Form des Ofens ist durchaus ähnlich dem erst beschriebenen. Die Ofenteile müssen natürlich vor dem Gebrauch sorgfältig getrocknet werden. Trotzdem kommt es häufig vor, daß dieselben beim Anheizen des elektrischen Ofens springen. Um diesem Übelstande vorzubeugen, legt man um Fuß und Deckel je ein eisernes Band.

Der leicht in großen Dimensionen herstellbare Ofen aus Calciumkarbonat hat MOISSAN insbesondere dazu gedient, Versuche mit sehr starken elektrischen Strömen, also sehr hohen Temperaturen anzustellen. Dabei darf man nun den inneren Hohlraum des Ofens nicht zu klein machen, weil in diesem Falle bei der hohen Temperatur der Kalk schmilzt, lebhaft verdampft und, indem auch noch die Dissoziation des noch unzersetzten Teiles des Calciumkarbonates hinzukommt, schließlich ein Emporheben des Deckels und damit eine Unterbrechung des Experimentes eintreten kann. Man vermeidet diese Übelstände dadurch, daß man den geräumigen inneren Hohlraum, welcher die Gestalt eines Parallelpipeds erhält, mit vier abwechselnden, etwa 1 cm dicken Schichten von Magnesia und Kohle auskleidet, so zwar, daß eine Berührung der Kohle mit dem Calciumkarbonat ausgeschlossen ist.

Die zu diesem Zwecke benutzte Magnesia bedarf einer besonderen Reinigung, damit sie nicht infolge der Anwesenheit von Verunreinigungen schmilzt. Man calciniert zu dem Zwecke Magnesiumkarbonat mehrere Stunden im Parr'schen Ofen und digeriert die erkaltete und gepulverte Masse mit Ammoniumkarbonat. Nach erfolgtem Auswaschen calciniert man abermals bei der höchsten in einem guten Windofen erreichbaren Temperatur. Die erhaltene, mit Wasser befeuchtete Masse wird in Holzformen zu Platten gepreßt, welche man gelinde trocknet und dann in einer Muffel brennt. Im elektrischen Ofen wird diese Magnesia krystallinisch, schmilzt aber nicht. Will man in diesem Ofen die Flüchtigkeit von Körpern feststellen, so führt man ein Gefäß aus Kupferblech ein, in welchem während des Versuches kaltes Wasser zirkuliert. Daran kondensieren sich dann die Dämpfe.

3. Elektrische Röhrenöfen (s. Fig. 2). Der elektrische Ofen aus Calciumkarbonat hat den Nachteil, daß sich während des Versuches konstant



Kohlensäure und auch etwas Wasserdampf aus der Ofenwand entwickeln; infolge dessen ist die Substanz mit Kohlenoxyd und Wasserstoff in Berührung. Will man diese Gase vermeiden und doch die Vorteile des Calciumkarbonats benutzen, so bedient man sich des Röhrenofens, dessen Einrichtung aus Fig. 2 erhellt.

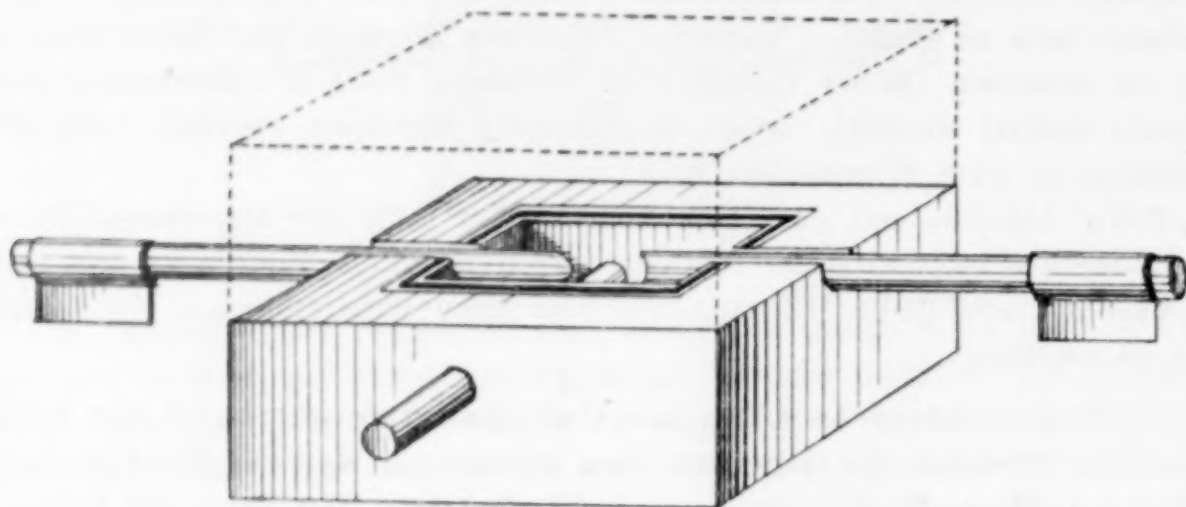


Fig. 2.

Der innere Hohlraum des Ofens ist mit abwechselnden Schichten von Magnesia und Kohle ausgekleidet, die zu erhitzende Substanz wird in ein Rohr aus Kohle gefüllt, welches unter hohem Druck geprefst wurde. Will man die direkte Berührung der Substanz mit Kohle vermeiden, so kleidet man dieses Rohr innen mit Magnesia aus. Die Verflüchtigung dieses Oxydes bei sehr hohen Temperaturen setzt allerdings der Benutzbarkeit eines mit Magnesia ausgekleideten Rohres eine Grenze.

Will man diesen Ofen zur Herstellung von Metallen benutzen, so giebt man dem Rohr zweckmässig eine geneigte Lage; man füllt oben das Gemisch von Oxyd und Kohle kontinuierlich ein und sammelt das unten ausfließende Metall (bezw. Metallkarbid) in einem Tiegel.

Die Röhren aus Kohle können beiderseits durch Stopfen aus Magnesia, in welche Glasröhren eingelassen sind, verschlossen werden. Diese Stöpsel werden mit feuchter Magnesia oder Wasserglas gedichtet und man ist so im Stande beliebige Gasströme auf die erhitzte Substanz einwirken zu lassen.

4. Schließlich ist noch zu erwähnen, daß bei sehr großen Dimensionen des elektrischen Ofens mehr als ein Paar Elektroden angewandt werden können. Handelt es sich dabei um Herstellung von Metallen, z. B. Chrom, in größerem Maßstabe, so giebt man der Sohle des Ofens eine geneigte Lage, so daß an der tiefsten Stelle das flüssige Metall sich ansammelt.

Man weiß noch nicht, wie hoch die Temperatur ist, welche der elektrische Ofen zu erzeugen erlaubt. Doch schätzt MOISSAN die höchste erreichbare Temperatur auf 3500° im Minimum.

#### Andere Formen von elektrischen Ofen.

Es wurde schon oben hervorgehoben, daß der Gedanke der elektrischen Flammenbogen zur Wärmeerzeugung zu benutzen nicht neu ist. Indes befand sich bei den früheren Anwendungen dieses Prinzips die Substanz im Flammenbogen selbst und die elektrische Wirkung war mit der thermischen verbunden.



Das war der Fall bei den ersten Versuchen von DEPRez (*Compt. rend.* [1849] 28, 755 und 29, 48, 545, 712) und bei dem bekannten Apparat von SIEMENS, welcher einen Kohletiegel als die eine und einen in diesen eingeführten Kohlestab als zweite Elektrode benutzte.

In neuerer Zeit ist nun in der Industrie ein elektrischer Ofen zur Anwendung gelangt, welcher in wenig abweichender Ausführung von COWLES und von ACHESON benutzt worden ist (vergl. unten). Der Ofen besteht aus einem rechteckigen, aus feuerfesten Steinen bestehenden Kasten, in welchen zwei Elektroden aus Retortenkohle eingefügt sind (s. Fig. 3).

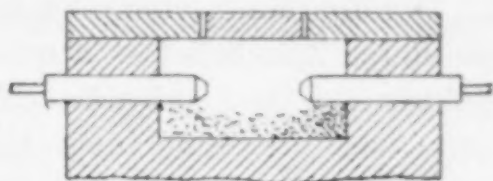


Fig. 3.

Der Hohlraum des Ofens wird dem Material, welches erhitzt werden soll, also z. B. bei der Darstellung des Karborundums mit einem Gemenge von Kieselsäure und Kohlenstoff angefüllt.

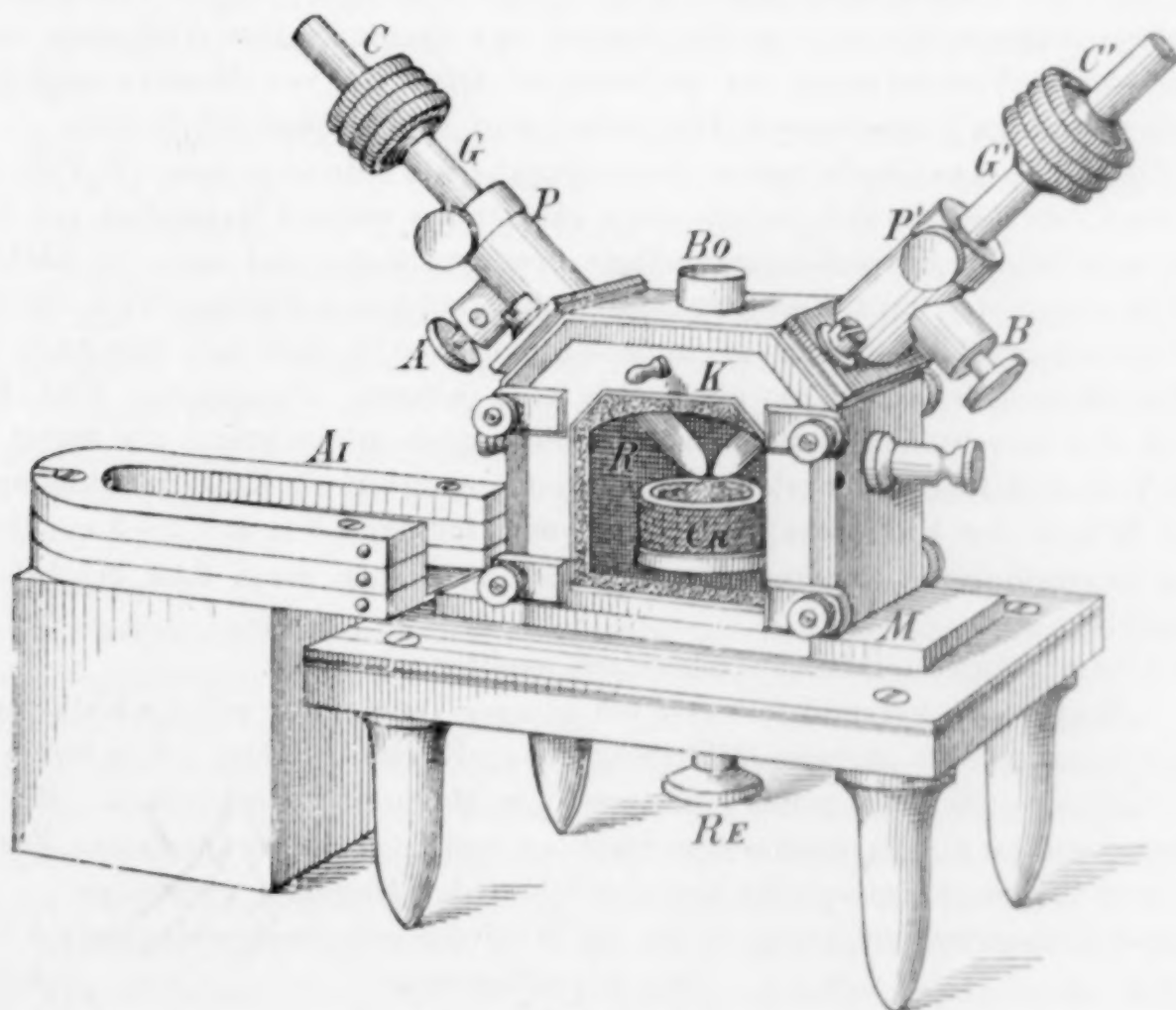


Fig. 4.

MOISSAN macht diesen Öfen den Vorwurf, daß einmal die Substanz in Berührung mit den verschiedenen Dämpfen kommt, welche sich bei der hohen Temperatur entwickeln, vor allem aber tadelt er die Verteilung des elektrischen

Stromes in eine große Anzahl kleiner Ströme, welche im Verein mit der Unbeweglichkeit der Elektroden einen fortwährenden Wechsel der Temperatur im Ofen bedingt.

Man kann erwarten, daß die Industrie sich die von MOISSAN gegebenen Anregungen zu nutze machen wird bzw. schon gemacht hat.

Schließlich sei noch auf eine Modifikation des MOISSAN'schen Ofens hingewiesen, welche von DUCRETET und LEJEUNE (*Compt. rend.* 116, 639) speziell für den Gebrauch im Laboratorium bzw. in der Vorlesung in Vorschlag gebracht wurde (s. Fig. 4).

Der Ofen hat vorne eine durchsichtige Thür aus Glimmer. Tiegel und Elektroden sind beweglich. Der Experimentator schützt die Augen durch Chlor-silbergelatineplatten, welche einige Zeit belichtet wurden.

Die beschriebenen elektrischen Öfen erlauben chemische Reaktionen bei Temperaturen zu beobachten, welche bisher dem Experiment unzugänglich waren. Bevor wir indes die Besprechung dieser Reaktionen eingehen, ist es zunächst erforderlich die physikalischen Veränderungen zu besprechen, welche zahlreiche Substanzen unter dem Einfluß so hoher Temperaturen erleiden.

### Schmelzung und Verflüchtigung chemischer Verbindungen im elektrischen Ofen.

Zu den schwer schmelzbarsten und zugleich wenig flüchtigen Verbindungen gehören bekanntlich eine große Anzahl von Oxyden. Das Verhalten dieser Klasse von Verbindungen im elektrischen Ofen ist von MOISSAN eingehend studiert worden (*Compt. rend.* 115, 1034; *Ann. Chim. Phys.* [7] 4, 136).

Erhitzt man Kalk unter Anwendung eines Stromes von 50 Volt und 25 Amp., so bedeckt sich derselbe mit glänzenden weißen Krystallen von  $\text{CaO}$ , wie man sie auch im Knallgasgebläse erzeugen kann und auch in Kalköfen schon beobachtet hat. Bei Anwendung eines stärkeren Stromes wird die Krystallisation reichlicher und bei einem Strom von 70 Volt und 350 Amp. tritt Schmelzung des Ätzkalkes ein. Bei noch höherer Temperatur wird Kalk nicht nur sehr schnell geschmolzen, sondern auch verflüchtigt; ein Strom von 110 Volt und 1200 Amp. erlaubt in 5 Minuten einige 100 g Kalk zu verdampfen. Die Wände des Kalkofens waren nach dem letzteren Versuch 2—3 cm tief in eine krystallinische durchscheinende Masse vom spez. Gew. 3.12 bei  $18^\circ$  verwandelt.

Strontian und Baryt schmelzen leichter wie Kalk.

Magnesia krystallisiert erst bei höherer Temperatur wie der Kalk, indem sie glänzende, oft mehrere Millimeter lange Krystalle bildet. Ein Strom von 70 Volt und 360 Amp. genügt, um auch die Magnesia zu schmelzen. Mit dem Übergange in die krystallinische Struktur und in den geschmolzenen Zustand ist eine Zunahme des spezifischen Gewichtes der Magnesia verbunden:

Spezifisches Gewicht (bei $20^\circ$ ) der im Windofen calcinierten Magnesia	3.577
„ „ „ „ „ krystallisierten	3.589
„ „ „ „ „ geschmolzenen	3.654.

Nach DITTE (*Compt. rend.* 73, 111; 120) hat die

bei $350^\circ$ getrocknete Magnesia bei $0^\circ$ das spez. Gew.:	3.1932
„ Rotglut „ „ „ „ „ „	3.2482
„ Weißglut „ „ „ „ „ „	3.5699.

Bei weiterer Steigerung der Temperatur kann auch die Magnesia verflüchtigt werden.

Thonerde, im Kohletiegel erhitzt, schmilzt bereits bei relativ niedriger Temperatur und krystallisiert beim Erkalten. Setzt man ihr etwas Chromoxyd zu, so erhält man sie in Form des Rubin, welcher indes bei der kurzen Dauer des Versuches nicht in so schönen Krystallen erhalten wird, wie sie FREMY und VERNEUIL erhielten. Schon ein Strom von 75 Amp. und 250 Volt genügt, um eine lebhaftere Verdampfung der Thonerde zu bewirken.

Chromoxyd schmilzt ebenfalls leicht und giebt eine geschmolzene, mit schwarzen Krystallen bedeckte Masse. Es verbindet sich im geschmolzenen Zustande leicht mit Kalk zu einer schön krystallisierenden Verbindung,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO}$ .

Mangansuperoxyd giebt unter Sauerstoffabgabe Manganoxydul, das von dem Kalktiegel aufgesaugt wird; ähnlich verhält sich Eisenoxyd. Nickeloxydul und Kobaltoxydul schmelzen ebenfalls und erstarren krystallinisch. Kupferoxyd wird zum Teil in Kupfer und Sauerstoff gespalten, zum Teil verbindet es sich mit dem Ätzkalk zu einer krystallinischen Verbindung. Zinkoxyd verdampft leicht und lagert sich in den kälteren Teilen des Ofens in Form kleiner Nadeln ab.

Zirkon (*Compt. rend.* 116, 1122) schmilzt und kann durch einen Strom von 360 Amp. und 70 Volt zum vollen Sieden gebracht werden. Kondensiert man die Dämpfe der Zirkerde, so erhält man ein weißes Pulver vom spez. Gew. 5.1.

Kieselsäure (*Compt. rend.* 116, 1122) schmilzt bei Anwendung eines Stromes von 350 Amp. und 70 Volt schnell und siedet kurz darauf. Die kondensierte Kieselsäure hat die Form kleiner Kügelchen.

Titansäure endlich liefert unter dem Einflusse eines Stromes von 50 Volt und 25 Amp. schöne schwarze, prismatische Krystalle vom Aussehen und den Eigenschaften des Titanmonoxyds. Bei Anwendung stärkerer Ströme (45 Volt und 100 Amp.) schmilzt dieses Monoxyd zunächst, um alsbald unter teilweiser Dissoziation verflüchtigt zu werden.

Hohe Temperatur ist also ein allgemein anwendbares Mittel, um Oxyde zur Krystallisation zu bringen.

Zahlreiche, durch ihre hohe Schmelz- und Siedetemperatur ausgezeichnete Metalle, insbesondere aber gewisse Metalloide, welche man bisher nicht schmelzen bzw. verflüchtigen konnte, hat MOISSAN vermittelst des elektrischen Ofens schmelzen bzw. verflüchtigen können. Infolge der ersteren Möglichkeit ist dadurch der elektrische Ofen ein wichtiges Hilfsmittel zur Darstellung dieser Elemente geworden, und wir wollen daher die Versuche, durch welche die Schmelzung bzw. Verflüchtigung der gedachten Elemente bewiesen wird, erst bei der Besprechung ihrer Darstellung im elektrischen Ofen erörtern.

An dieser Stelle ist daher nur noch zu erwähnen, daß MOISSAN (*Compt. rend.* 119, 776) auch die Verflüchtigung des Kohlenstoffes gelungen ist. Erhitzt man nämlich ein Rohr aus Kohle im elektrischen Ofen, so füllt sich das Innere des Rohres mit einem Netzwerk feiner Nadeln, welche sublimierten Kohlenstoff darstellen. Dieser Kohlenstoff ist Graphit und auch die Masse der erhitzten Röhren, sowie der Elektroden, verwandelt sich unter dem Einflusse der hohen Temperatur in Graphit.



### Chemische Reaktionen im elektrischen Ofen.

Unter den chemischen Reaktionen, welche bisher im elektrischen Ofen ausgeführt wurden, steht obenan die Reduktion von Oxyden. Einige dieser Oxyde konnten auch mit den bisherigen Mitteln reduziert werden, doch stand der hohe Schmelzpunkt des Reduktionsproduktes der bequemen Ausführung der Reduktion im Wege; wichtiger waren zahlreiche andere Fälle, in welchen bisher eine Reduktion des Oxydes durch Kohle überhaupt nicht bewirkt werden konnte. Auch in solchen Fällen hat sich bei der gesteigerten Temperatur des elektrischen Ofens die Reduktion durchführen lassen. Allgemein aber hat sich gezeigt, daß Metalle sowohl wie Metalloide bei diesen hohen Temperaturen eine erhöhte Verwandtschaft zum Kohlenstoff besitzen. Als Produkt der Reaktion erhält man daher in der Regel Karbide, aus welchen man allerdings in einer Reihe von Fällen durch sekundäre Reaktionen die reinen Elemente darstellen kann.

Wir beginnen mit der Reduktion der Metalloxyde.

Mangan kann durch Erhitzen seiner Oxyde mit Kohle im elektrischen Ofen in bequemer Weise dargestellt werden (MOISSAN, *Compt. rend.* 116, 349). Diese Thatsache an sich verdient, da der gleiche Zweck auch bei Temperaturen unter 2000° bereits erreicht werden kann, ein geringeres Interesse als die Beobachtungen MOISSAN's über den Kohlenstoffgehalt des so gewonnenen Metalles. Während die im Hochofen gewonnenen hochprozentigen Ferromangane, sowie das in Tiegeln technisch dargestellte Mangan im Maximum etwa 7—7½% Kohlenstoff enthalten, so steigt nach MOISSAN der Kohlenstoffgehalt des im elektrischen Ofen dargestellten Mangankarbides bis auf 14.6%, wenn überschüssige Kohle dem Metalle zu Gebote steht. Das Mangan, welches nach den Versuchen von JORDAN (*Compt. rend.* 86, 1374; 116, 752), sowie LORENZ und HEUSLER (*Diese Zeitschr.* 3, 225) bereits wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, eine erhebliche Dampftension besitzt, verdampft im elektrischen Ofen sehr lebhaft.

Von erheblich größerem Interesse ist die Darstellung des Chroms im elektrischen Ofen (MOISSAN, *Compt. rend.* 116, 349; 119, 185), da dieses schwer schmelzbare Metall bisher nur in gefrittetem Zustande dargestellt werden konnte. Erhitzt man ein Gemenge von Chromoxyd und Kohle unter Anwendung eines Stromes von 350 Amp. und 50 Volt, so erhält man einen vollkommen geschmolzenen, metallisch glänzenden König von Chromkohlenstoff, welcher 8.6—11.9% C enthält. Es ist MOISSAN gelungen, zwei Karbide des Chroms zu isolieren, welche chemische Individuen zu sein scheinen. Das eine, der Formel  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  entsprechende, wird erhalten, wenn man Chromkohlenstoff mit überschüssiger Kohle eine Viertelstunde im elektrischen Ofen (350 Amp., 70 Volt) schmilzt; es entsteht eine zerbrechliche Schmelze, die mit Krystallen des genannten Karbides erfüllt ist. Die glänzenden Blättchen des letzteren werden von konz. Salzsäure, rauchender Salpetersäure, Königswasser und Wasser von 100° nicht, von verdünnter Salzsäure langsam angegriffen. Ein zweites Karbid  $\text{Cr}_4\text{C}$  findet sich zuweilen an der Oberfläche des Chromkohlenstoffes in braunroten, langen Krystallen.

Chemisch reines, kohlefreies Chrom erhält man, indem man das kohlehaltige Chrom in einem mit dem oben erwähnten Doppeloxyd von Chrom und Calcium ausgekleideten Tiegel schmilzt. Reines Chrom (spez. Gew. 6.92) ist im Knallgasgebläse unschmelzbar, schmilzt aber leicht im elektrischen Ofen.

Es ist an der Luft unveränderlich. Unter den Reaktionen des Chroms, welche MOISSAN näher untersucht hat, ist das Verhalten gegen Kohlenoxyd von Interesse, welches bei 1200° auf Chrom einwirkt unter Bildung von Chromoxyd und Chromkohlenstoff.

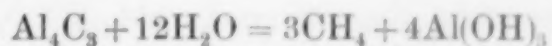
Uran, mit einem Kohlenstoffgehalt von 5—13.5% wird nach MOISSAN (*Compt. rend.* 116, 347) erhalten, wenn man die beim Glühen von Urannitrat entstehenden Oxyde mit Kohle im elektrischen Ofen glüht. Der Urankohlenstoff ist metallisch glänzend, sehr hart, schwerer schmelzbar als Platin und wird von Wasser langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

Zur Darstellung von Wolfram erhitzte MOISSAN (*Compt. rend.* 116, 225) ein Gemenge von Wolframsäure und Kohle mittels eines Stromes von 350 Amp. und 70 Volt. Man stellt zweckmässig zuerst ein kohlehaltiges (0.6—6.3%) Metall her, welches durch Zusammenschmelzen mit Wolframsäure entkohlt werden kann. Bei sehr hoher Temperatur (1000 Amp. und 70 Volt) vermag das Wolfram bis zu 18.8% C aufzunehmen.

Molybdän (*Compt. rend.* 116, 1225; 120, 1320) wird durch Reduktion von Molybdänsäure (300 g) mit Zuckerkohle (30 g) dargestellt und bildet bei Anwendung eines Stromes von 800 Amp. und 60 Volt eine geschmolzene Metallmasse vom spez. Gew. 9.01, welche sich wie Eisen hämmern und in der Wärme schmieden läßt. Es läßt sich auch cementieren\* und giebt dann eine stahlartige Verbindung, welche härter ist wie reines Molybdän. Mit überschüssigem Kohlenstoff zusammengesmolzen bildet das Molybdän ein Karbid,  $\text{Mo}_2\text{C}$ .

Besonders schwierig ist die Darstellung des Vanadins (*Compt. rend.* 116, 1225), da das Vanadinoxid erst bei Benutzung eines Stromes von 1000 Amp. und 70 Volt vollkommen reduziert wird. Entsprechend der hohen Bildungstemperatur hat das entstehende Produkt den enorm hohen Kohlenstoffgehalt von 25%.

Die Thonerde hat bisher für nicht reduzierbar durch Kohlenstoff gegolten. MOISSAN (*Compt. rend.* 119, 935) hat gezeigt, daß diese Anschauung nicht ganz richtig ist. Es gelingt, Thonerde zu reduzieren, indes ist dazu erforderlich, daß Thonerde in Dampfform mit dem Dampf des Kohlenstoffes zusammentrifft. Das Produkt der Reaktion ist Aluminiumkarbid,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ , welches in bequemerer Weise nach MOISSAN (*Compt. rend.* 119, 16) erhalten wird, indem man in dem elektrischen Röhrenofen Aluminium in einem Schiffchen aus Kohle im Wasserstoffstrom erhitzt (300 Amp. und 65 Volt). Aus dem im Wasserstoffstrom erkalteten Reaktionsprodukt gewinnt man das Karbid  $\text{Al}_4\text{C}_3$  durch Behandlung mit konz. Salzsäure bei 0°. Dasselbe bildet durchsichtige gelbe Krystalle, welche das spez. Gew. 2.36 haben und von Wasser langsam schon in der Kälte nach der Gleichung:



zersetzt werden. Dieser Vorgang verläuft quantitativ.

Von besonderem Interesse sind die Karbide der Erdalkalimetalle, welche durch Glühen der Oxyde mit Kohle im elektrischen Ofen erhalten werden. Erhitzt man nach MOISSAN (*Compt. rend.* [1894] 118, 501; vergl. BULLIER, Deutsches Reichspatent No. 77168 und die amerikanischen Patente von TH. L. WILLSON vom 22. November 1892, 7. Februar 1893 und 21. Februar 1893) ein Gemenge von 120 Teilen Kalk und 70 Teilen Kohle im elektrischen Ofen (350 Amp., 70 Volt) 15—20 Minuten lang, so entsteht Calciumkarbid,  $\text{CaC}_2$ ,



eine schwarze, homogene, geschmolzene Masse von krystallinischem Bruch. Die einzelnen Krystallindividuen sind undurchsichtig, braunrot und glänzend; sie haben das spez. Gew. 2.22. Das Karbid ist in allen Lösungsmitteln unlöslich, wird aber von Wasser unter stürmischer Entwicklung von Acetylgas schon in der Kälte zersetzt. Auch Alkohol liefert bei 180° Acetylen neben Calciumalkoholat.

In ähnlicher Weise hat MOISSAN (*Compt. rend.* 118, 683) Strontiumkarbid und Baryumkarbid dargestellt, welche das spez. Gew. 3.19 bzw. 3.75 besitzen und in ihrem Verhalten dem Calciumkarbid durchaus analog sind.

Das Titan, welches bekanntlich infolge seiner großen Verwandtschaft zum Stickstoff bisher nicht in reinem Zustande isoliert werden konnte, hat MOISSAN (*Compt. rend.* 120, 290; Deutsches Reichspatent No. 82282) ebenfalls im elektrischen Ofen in nahezu reinem Zustande und frei von Stickstoff darstellen können. Erhitzt man allerdings ein Gemenge von Titansäure und Kohle mittels eines schwachen Stromes, so wird der Schmelzpunkt des Titans nicht erreicht, und man erhält lediglich Stickstoftitan. Aber bei Anwendung von Strömen von 1000—2000 Amp. und 60—70 Volt wird das reduzierte Titan flüssig und infolge dessen zum großen Teil der Einwirkung des Stickstoffes entzogen. Das Reaktionsprodukt bildet drei Schichten, eine untere aus einem blauen Titanoxyd bestehende, eine mittlere von Stickstoftitan,  $Ti_2N_2$ , und eine obere von geschmolzenem Titan, welches 4.8—15.3% Kohlenstoff enthält. Es gelingt leicht, den Prozeß so zu leiten, daß der Kohlenstoffgehalt dieses Titans nur 2—6% beträgt, und man kann den letzteren durch Zusammenschmelzen des Kohlenstofftitans mit Titansäure auf 2% herabsetzen.

Das so dargestellte Titan bildet glänzende, leicht zerreibliche Krystalle vom spez. Gew. 4.87, welche bei erhöhter Temperatur sich mit Chlor, Sauerstoff und Stickstoff verbinden. Kohlenstoff löst sich in geschmolzenem Titan und bildet Titankarbid,  $TiC$ , der Überschufs krystallisiert als Graphit; das Titankarbid wird von Salzsäure nicht angegriffen. Bor und Silicium vereinigen sich im elektrischen Ofen mit Titan zu diamantharten Verbindungen. Auch zur Herstellung von Legierungen kann das Titan vorteilhaft benutzt werden. Das Titan wird von konz. Salzsäure langsam unter Wasserstoffentwicklung angegriffen; verdünnte Schwefelsäure löst es unter Bildung einer violetten Lösung leicht auf, Salpetersäure liefert langsam Titansäure.

L. TROOST (*Chem. Centrbl.* [1893], 191) hat durch Reduktion von Zirkon- bzw. Thonerde im elektrischen Ofen ein Zirkoniumkarbid,  $ZrC_2$ , von 22—23% und ein Thoriumkarbid,  $ThC_2$ , von etwa 9% Kohlenstoffgehalt erhalten. In beiden Fällen erhält man kohleärmere Produkte, wenn man die Tiegel mit der betreffenden Erde ausfüttert. Bei der Einwirkung von Kohle auf Kieselsäure im elektrischen Ofen entsteht ein Siliciumkarbid,  $SiC$ , welches infolge seiner dem Diamant nahestehenden Härte unter dem Namen Karborundum in den Handel gebracht wird. Die industrielle Darstellung dieses Körpers hat der Amerikaner E. G. ACHESON (Deutsches Reichspatent No. 76629; vergl. *Zeitschr. angew. Chem.* [1894], 618) durchgeführt, und die von ihm unter Benutzung des oben beschriebenen Ofens erhaltenen Präparate sind von MÜHLHÄUSER untersucht und eingehend beschrieben worden (vergl. insbesondere *Diese Zeitschr.* 5, 105; *Dingl. Pol. Journ.* 289, 164; *Zeitschr. analyt. Chem.* 32, 564; *Zeitschr. angew. Chem.* [1893], 637). Wir müssen darauf verzichten, die technische Darstellung



des Siliciumkarbides hier zu besprechen und uns mit einer Besprechung der Versuche von MOISSAN (*Compt. rend.* 117, 425) zur Darstellung dieser Verbindung begnügen.

Nach MOISSAN erhält man das Siliciumkarbid 1. durch Erhitzen von Kieselsäure und Kohle im elektrischen Ofen; 2. durch Zusammenschmelzen von Kohle und Silicium im Verhältnis ihrer Atomgewichte; 3. durch Einwirkung von Kohlenstoffdampf auf Siliciumdampf und 4. durch Zusammenschmelzen von Eisen, Silicium und Kohle oder einfacher Eisen, Kohlenstoff und Kieselsäure und successives Behandeln des erhaltenen Regulus mit Königswasser, danach mit Salpetersäure und Flußsäure und schließlich noch mit Kaliumchlorat und Salpetersäure.

Das Siliciumkarbid bildet, wenn eisenfrei, farblose Krystalle, welche Chromstahl und Rubin ritzen. Die Verbindung wird durch Sauerstoff und Schwefel bei  $1000^{\circ}$  nicht angegriffen; schmelzendes Kaliumnitrat und Chlorat, sowie alle Säuren sind ohne Wirkung. Dagegen bewirkt Bleichromat bei Rotglut die Verbrennung des Karbides (vgl. MÜHLHÄUSER, *Zeitschr. anal. Chem.* 32, 564).

Nach einer neueren Beobachtung MOISSAN's (*Compt. rend.* 120, 1393) entsteht bei der Einwirkung von Siliciumdampf auf Kohlenstoffdampf neben Siliciumkarbid auch reines Silicium, welches bei einem Versuch in Krystallen, bei einem anderen in kleinen Kugeln erhalten wurde.

Die Reduktion der Borsäure ist zuerst von MÜHLHÄUSER (*Diese Zeitschr.* 5, 92) in einem ACHESON-Ofen (350 Amp., 50 Volt) ausgeführt worden. Das entstandene, mit Salzsäure, Flußsäure und Schwefelsäure ausgekochte Bor-karbid hat nach MÜHLHÄUSER die Formel  $B_2C_2$  und ist graphitähnlich. Es ist bei höherer Temperatur schmiedend walzbar, bei sehr hoher Temperatur schmelzbar.

Nach MOISSAN (*Compt. rend.* 118, 556) entstehen durch Vereinigung von Bor und Kohlenstoff im elektrischen Ofen zwei Borüre, von denen er nur das eine durch seine Unlöslichkeit in einem Gemisch von Kaliumchlorat und Salpetersäure ausgezeichnete näher untersucht hat. Dieses Borür,  $Bo_6C$ , entsteht durch direkte Vereinigung der Elemente, die man zweckmäfsig so bewirkt, dafs man beide mit Eisen, Kupfer oder Silber zusammenschmilzt. Man schmilzt zweckmäfsig ein inniges Gemenge von amorphem Bor (66 Teile) und Zuckerkohle (12 Teile) mit der zehnfachen Menge Kupfer ein, löst den erhaltenen Regulus in Salpetersäure und reinigt den Rückstand durch wiederholte Behandlung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure und mehrstündiges Kochen mit Schwefelsäure, wodurch beigemengter Graphit entfernt wird. Der Borkohlenstoff,  $Bo_6C$ , bildet schwarze, glänzende Krystalle vom spez. Gew. 2.51, welche härter wie Siliciumkarbid und zum Schleifen von Diamant geeignet sind.

Von Interesse sind die neueren Mitteilungen MOISSAN's, wonach das Bor ähnlich wie das Silicium im Eisen den Kohlenstoff ersetzen kann (*Compt. rend.* 119, 1172; 120, 173). Ähnlich nun, wie man im elektrischen Ofen den Kohlenstoffgehalt der Metalle zu früher ungeahnter Höhe steigern kann, so gelingt es auch, durch Erhitzen von Eisen mit Bor auf hohe Temperatur (300 Amp. und 65 Volt) ein Eisenborid,  $FeB$ , herzustellen, welches, mittels Salzsäure von überschüssigem Eisen befreit, glänzende braungraue Krystalle vom spez. Gew. 7.15 vorstellt. Die Verbindung verbrennt, wenn sie im Sauerstoffstrom erhitzt wird. Von Salpetersäure wird sie heftig, von konz. Schwefelsäure erst beim Kochen angegriffen; Salzsäure und Flußsäure wirken nur langsam ein.

Schließlich ist noch des Verhaltens des Kohlenstoffes selbst im elektrischen Ofen zu gedenken. MOISSAN hat gezeigt, daß alle Varietäten des Kohlenstoffes, der Diamant eingeschlossen, unter gewöhnlichem Druck, sei es für sich oder mit Metallkarbiden, welche als Lösungsmittel dienen, im elektrischen Ofen erhitzt in Graphit übergehen (*Compt. rend.* 116, 608; 117, 423; 119, 976, 1245; 120, 17). Man hat verschiedene Varietäten des Graphites zu unterscheiden, deren Entstehung durch die verschiedenen Temperaturen, bei welchen sie dargestellt werden, bedingt ist. Der Graphit ist die stabile Modifikation des Kohlenstoffes bei gewöhnlichem Druck. Er entsteht auch im Vakuum, wie das Auffinden von Graphit in lange benutzten elektrischen Glühlampen zeigt. Krystallisiert dagegen der Kohlenstoff unter hohem Druck aus einem Lösungsmittel aus, so resultiert Diamant. Die Synthese des Diamanten ist, wie eingangs erwähnt, die Veranlassung zur Konstruktion des elektrischen Ofens durch MOISSAN gewesen, und sie ist unter den mittels des neuen Hilfsmittels von dem genialen Experimentator erzielten Erfolgen wohl der glänzendste. Man sättigt nach MOISSAN (*Compt. rend.* 116, 218) Eisen bei einer Temperatur von 2000—3000° mit Kohlenstoff, kühlt den Tiegel, in welchem sich das flüssige Metall befindet, mit kaltem Wasser ab, wodurch eine feste Rinde von Eisen entsteht, welche im Inneren noch flüssiges Metall enthält. Bei weiterer Abkühlung, welche man langsam an der Luft stattfinden läßt, dehnt sich das flüssige Eisen aus und bei dem dadurch erzeugten sehr hohen Druck krystallisiert der Kohlenstoff zum Teil in Form von Diamant. Statt des Eisens kann man auch Silber als Lösungsmittel für den Kohlenstoff benutzen, da auch dieses Metall beim Erstarren eine Volumzunahme erfährt. Der künstliche sowohl wie der natürliche Diamant wird in verschiedenen Varietäten erhalten, die zu besprechen hier nicht der Ort ist. —

Die Chemie bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens befindet sich noch in ihrer ersten Entwicklung. Schon diese hat interessante Ergebnisse in großer Zahl zu Tage gefördert. Verbindungen, welche wir bisher als die widerstandsfähigsten ansehen mußten, erweisen sich als leicht schmelzbar und flüchtig. Reaktionen, welche als unausführbar angesehen wurden, treten mit Leichtigkeit ein. Die bei diesen hohen Temperaturen entstehenden Verbindungen, die Karbide, Boride, Silicide (und Nitride), geben unseren Spekulationen über die Natur der chemischen Verbindungen, welche sich auf den Himmelskörpern von hoher Temperatur befinden, zum ersten Mal eine sichere experimentelle Grundlage und die von DAUBRÉE ausgesprochene Ansicht, daß der ganze Kohlenstoff der jetzigen organischen Welt ursprünglich an Metalle gebunden war, erhält eine experimentelle Stütze. Ein weites Gebiet aber eröffnet sich der Forschung, um das chemische Verhalten der bei hoher Temperatur beständigen Verbindungen eben bei diesen hohen Temperaturen festzustellen. Ein so wesentlicher Fortschritt der wissenschaftlichen Methodik kann nicht ohne Folgen für die chemische Technik sein. Wir haben gesehen, daß die Industrie in dem vorliegenden Falle der Wissenschaft zum Teil sogar vorangeeilt ist. Aber auch sie ist auf diesem Felde noch in den Anfangsstadien, und man darf bezweifeln, ob das Acetylen das wertvollste Geschenk des elektrischen Ofens ist.

September 1895.



## Kritische Präparatenstudien.

Von

S. P. L. SÖRENSEN.

### IV. Darstellung von reinen Strontianverbindungen.

Wenn man mit der Darstellung reiner Strontiansalze arbeitet, sieht man bald, daß die meisten Verunreinigungen verhältnismäßig leicht abgeschieden werden können, der Kalk und Baryt aber sind dem Strontian so ähnlich, daß es mit der größten Schwierigkeit verbunden ist, die Strontianverbindungen von diesen zwei verwandten Erden vollständig zu reinigen. Kein von den früher diesbezüglich vorgeschlagenen Verfahren löst diese Schwierigkeit auf eine einfache und zufriedenstellende Weise; eine kritische, experimentelle Prüfung dieser vielen Methoden von sehr verschiedenem Wert scheint mir deshalb sehr nützlich. Um den Wert einer solchen Methode beurteilen zu können, genügt es aber nicht, eine einfache Ausführung des angegebenen Verfahrens vorzunehmen, man muß dasselbe genau studieren, man muß nicht nur sehen, ob das Schlufsprodukt rein ist, sondern auch, wenn man dieses nicht erreicht hat, wie viel von der betreffenden Unreinigkeit noch anwesend ist, man muß, wenn man eine mehr komplizierte Methode anwendet, stets kontrollieren, wo und in welcher Menge die Unreinigkeiten sich abscheiden. Eine solche Untersuchung kann nicht rein quantitativ vorgenommen werden, weil es sich gewöhnlich um minimale Mengen handelt; am besten, glaube ich, führt man eine solche quantitative Bestimmung durch eine Reihe von qualitativen Proben von ungleicher Schärfe aus; dies Verfahren habe ich in vorliegender Arbeit benutzt. Ich habe z. B. bestimmt, wie viel Kalk ein Strontiansalz enthalten muß, um Kalkreaktion mit Arsensäure bei ganz bestimmten Verhältnissen gerade zu geben, und habe so  $a\%$  gefunden; ich schliesse daraus, daß ein Strontiansalz, welches bei denselben bestimmten Verhältnissen Kalkreaktion mit Arsensäure giebt,  $a\%$  Kalk oder darüber enthält; bekomme ich auf diese Weise keine Kalkreaktion, enthält



das Strontiansalz weniger als  $a\%$  Kalk. Von derartigen Reaktionen habe ich drei verschiedene von ungleicher Schärfe angewendet, um Kalk in Strontiansalzen nachzuweisen, und man versteht leicht, daß ich bei Prüfung eines Strontiansalzes durch alle drei Reaktionen Grenzen finden kann, innerhalb welcher der Kalkinhalt liegen muß. Natürlicherweise kann man eine quantitative Methode von dieser Art nur bei minimaler Kalkmenge benutzen, dann aber ist sie von großem Vorteil und dazu leichter ausführbar als eine gewöhnliche quantitative Bestimmung. Was hier von Kalk gesagt ist, kann ebensowohl von Baryt als Verunreinigung in Strontiansalzen gesagt werden.

Der Erwähnung der eigentlichen Arbeit, „die Reindarstellung der Strontiansalze“, muß ich deswegen eine Beschreibung der von mir benutzten qualitativen Proben vorausschicken.

#### A. Nachweis von Kalk oder Baryt in Strontiansalzen.

##### 1. Nachweis von Kalk durch chemische Reagentien.

Schon LOWITZ<sup>1</sup> wies Kalk neben Strontian durch Fällung des letzten in verdünnter Lösung mit Schwefelsäure und Prüfung des Filtrats durch Ammoniak und Ammoniumoxalat nach. Diese Methode wurde und wird häufig benutzt, wogegen eine Abänderung (meiner Meinung nach eine große Verbesserung) von BLOXAM weniger bekannt ist. C. L. BLOXAM<sup>2</sup> hat gefunden, daß eine Gypslösung beim Zusatz von Ammoniak und ein wenig Arsensäure, nach Reibung mit einem Glasspatel einen in schönen Nadeln und Prismen krystallisierenden Niederschlag giebt, dessen Zusammensetzung er als  $\text{CaNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 7\text{aq}$  findet. Weiter findet er, daß eine Lösung von Strontiumsulfat mit Ammoniak und Arsensäure keinen Niederschlag giebt und er weist deswegen Kalk neben Strontian durch Fällung des letzteren als Sulfat und Prüfung des Filtrats mit Ammoniak und Arsensäure nach. Auf diese Weise kann er noch einen Teil Calcium neben 100 Teilen Strontium, d. h. ca.  $1.2\%$  CaO nachweisen,<sup>3</sup> wenn dagegen nur ein Teil Calcium neben 500 Teilen Strontium d. h. ca.  $\frac{1}{4}\%$  CaO anwesend ist, muß das Filtrat von dem Strontiumsulfatniederschlag eingedampft und nach Übersättigung mit

<sup>1</sup> *Chem. Ann.* (1796) 1, 125.

<sup>2</sup> *Chem. News* (1886) 54, 16.

<sup>3</sup> Berechnet hier, wie stets im folgenden als Gewichtsteile CaO neben Gewichtsteilen SrO.

Ammoniak von ein wenig Strontiumsulfat durch Filtrierung befreit werden; bei Zusatz von Arsensäure bekam er dann eine schöne Reaktion.

Ich habe BLOXAMS Methode angewendet und dabei folgende Reagentien benutzt:

1. eine verdünnte Schwefelsäure, von welcher 5 ccm 0.476 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.5 g SrO entsprechend, enthielt;
2. 20%iges Ammoniakwasser und
3. eine 5%ige, wässrige Arsensäurelösung, welche bei Übersättigung mit Ammoniak und Stehenlassen von möglicherweise anwesenden Kalksalzen befreit worden war.

Die Probe, Kalkprobe-a, wird auf folgende Weise gemacht: Strontiumnitrat oder Chlorid, 0.5 g SrO entsprechend, wird in 10 ccm Wasser gelöst und heifs mit 8 ccm warmer verdünnter Schwefelsäure gefällt, wonach das Ganze einen Augenblick gekocht und nach Stehenlassen von einer halben Stunde filtriert wird. Zum Filtrat wird 10 ccm Ammoniakwasser<sup>1</sup> und nach Kühlung 5 ccm Arsensäurelösung zugesetzt; durch Reibung mit einem Glasspatel beginnt dann, wenn hinlänglich Kalk anwesend ist, BLOXAMS Salz sich auszuscheiden. Wenn der Niederschlag sich zu Boden gesetzt hat, wird derselbe unter dem Mikroskop untersucht.

Auf diese Weise bekam ich:

- I. mit reinem Strontiansalz, 0.5 g SrO entsprechend, einen äufserst kleinen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop keine Nadeln, sondern nur kurze, dem Anscheine nach reguläre oder tetragonale Formen zeigte.
- II. mit reinem Strontiansalz + 0.47 mg  $\text{CaO}$ ,<sup>2</sup> d. h. ca. 0.1%  $\text{CaO}$ , einen kleinen Niederschlag von ganz demselben Aussehen wie beim früheren Versuch;
- III. mit reinem Strontiansalz + 0.78 mg  $\text{CaO}$ , d. h. ca. 0.16%  $\text{CaO}$ , einen ziemlich grofsen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop teils Nadeln, teils kurze Formen zeigte und
- IV. mit reinem Strontiansalz + 1.56 mg  $\text{CaO}$ , d. h. ca. 0.31%  $\text{CaO}$ , einen grofsen Niederschlag, der fast ausschliesslich verwickelte, leicht kennbare Nadeln enthielt.

<sup>1</sup> Die Flüssigkeit wird öfters dabei ein bischen trübe von ausgeschiedenem Strontiumsulfat, dies schadet nichts, da Strontiumsulfat niemals nadelförmig krystallisiert.

<sup>2</sup> Als eine verdünnte Calciumnitratlösung abgemessen.



Wenn eine noch gröfsere Menge von Kalksalzen anwesend ist, scheidet der Niederschlag sich gleich bei Zusatz der Arsensäurelösung aus, wahrscheinlich in amorpher Gestalt, beim Stehenlassen oder schneller bei Reibung verändert derselbe sich, und man bekommt den obengenannten charakteristischen Niederschlag, von schönen, verwickelten, oft mit den Endspitzen zusammengewachsenen Nadeln.

Ich schliesse von diesen, mehrmals wiederholten Kontrollversuchen, dafs ein Strontiansalz mehr als ca.  $\frac{1}{4}\%$  Kalk enthalten mufs, wenn es bei Prüfung mit Arsensäurelösung unter den oben angegebenen Bedingungen ausschliesslich oder hauptsächlich Nadeln giebt und weniger als ca.  $\frac{1}{4}\%$  Kalk, wenn dieses nicht der Fall ist.

Wenn ein Strontiansalz, von dem ich zu jeder Probe eine Menge 0.5 g SrO entsprechend nehme, auf diese Weise auf Kalk geprüft wird, werde ich es in dem Folgenden der Kürze halber so ausdrücken: Das Salz gab durch Kalkprobe-a etc. Eine ähnliche Ausdrucksweise wird ebenfalls bei allen folgenden Proben benutzt.

An diese Probe mufs ich einige Bemerkungen knüpfen. Löst man kleine Mengen von reinen Kalksalzen in 18 ccm Wasser<sup>1</sup> und setzt dazu 10 ccm Ammoniakwasser und darnach 5 ccm Arsensäurelösung, so bekommt man nadelförmige Krystalle bei einem geringeren Kalkinhalt als oben bei den Proben I—IV gefunden ist, z. B. giebt 0.78 mg CaO unter diesen Verhältnissen ausschliesslich Nadeln. Löst man dagegen die geringe Menge Kalksalz in 15 ccm einer verdünnten Salpeter- oder Salzsäure, welche die 0.5 g SrO entsprechende Säuremenge enthält, und setzt dazu 3 ccm verdünnte Schwefelsäure, so hat man dieselben Verhältnisse als bei den Proben I—IV, nachdem man das Strontiumsulfat abfiltriert hat,<sup>2</sup> und stellt man nun damit die Probe an, so bekommt man die charakteristischen Nadeln erst bei denselben Kalkmengen wie oben, ja es scheint mir, dafs die Reaktion erst bei etwas gröfseren Kalkmengen die volle Schärfe erreicht. Die in der Flüssigkeit anwesenden Ammoniumsalze wirken demnach auf die Krystallform und möglicherweise auch auf die Zusammensetzung des Calciumammoniumarsenats ein; durch weiteren Zusatz von Ammoniumsalzen habe ich, wenn z. B. 3—4 mg CaO anwesend ist, grofse Niederschläge ohne eine einzige Nadel bekommen,

<sup>1</sup> Welche Flüssigkeitsmenge 10 ccm Strontiansalzlösung + 8 ccm verdünnter Schwefelsäure entspricht.

<sup>2</sup> Doch abgesehen von ein wenig Strontiumsulfat, das bei den Proben I—IV in der Lösung bleibt.



die Probe muß also immer unter ganz denselben Verhältnissen ausgeführt werden.

Ammoniumoxalat giebt einen Niederschlag mit ebenso wenig Kalksalz als Arsensäure, Strontiumsulfatlösung giebt aber auch mit Ammoniumoxalat einen deutlichen, mit ammoniakalischer Arsensäurelösung dagegen nur einen äußerst kleinen Niederschlag, und, was wichtiger ist, das Calciumoxalat hat nicht, wie das Calciumammoniumarsenat, ein unter dem Mikroskop leicht kennbares Aussehen.

Wie später erwähnt werden soll, werden die Strontiansalze leicht von Magnesiumverbindungen befreit, und es stört deshalb nicht Kalkprobe-*a*, daß auch Magnesiasalze von einer ammoniakalischen Arsensäurelösung gefällt werden, übrigens aber verwechselt man nicht leicht das Calciumammoniumarsenat mit Magnesiumammoniumarsenat, das erste krystallisiert in einzelnen oder größtenteils in verwickelten Nadeln, jede Nadel aber ist ohne Verzweigungen gebildet, das Magnesiumammoniumarsenat dagegen, auf diese Weise gefällt, krystallisiert zwar auch in Nadeln, aber diese treten mit so vielen kleinen Verzweigungen auf, daß sie federartig sind.

Um weniger Kalk in Strontiansalzen nachweisen zu können, als es durch Kalkprobe-*a* möglich ist, könnte man wie BLOXAM (siehe oben) das Strontium als Sulfat ausscheiden und das Filtrat eindampfen, bevor man die Arsensäureprobe vornähme; ich habe es jedoch zweckmäßiger gefunden, die bekannte STROMEYER-ROSE'sche Methode (siehe S. 334) mit der Arsensäureprobe zu kombinieren.

Die Kalkprobe-*b*, wobei ich außerdem folgende Reagentien benutzte:

4. eine Mischung von gleichen Raumteilen absolutes Alkohol und Äther und

5. eine ca. 1%ige Salpetersäure

wird auf folgende Weise gemacht: Strontiumnitrat 0.5 g  $\text{SrO}$  entsprechend, wird in wenig Wasser aufgelöst und in einer Platinschale eingedampft. Der Rest wird in der Schale mit einem Achatpistil gepulvert und durch schwaches Erwärmen über direktem Feuer von der letzten Spur von Wasser befreit. Das trockene Pulver wird in der Schale mehrmals mit 5—6 ccm Äther-Alkohol gerieben und schließlic in ein Pulverglas mit eingeschliffenem Glasstöpsel durch Äther-Alkohol, wovon im ganzen 25—30 ccm benutzt wird, hineingespült. Unter wiederholtem Schütteln steht das Ganze ein paar Stunden, wonach man filtriert, wenn nötig, mehrere Male, durch ein kleines Filter und dampft das klare Filtrat in einer Platin-

schale bis zur Trockenheit ein. Der kaum sichtbare Rest wird in  $\frac{1}{2}$  ccm verdünnter Salpetersäure gelöst und diese Lösung in ein kleines Reagensglas gegossen, die Schale wird mit  $\frac{1}{2}$  ccm Ammoniakwasser nachgespült und dieses ebenso in das Reagensglas gegossen. Schließlich werden hierzu 5 Tropfen ammoniakalische Arsensäurelösung zugesetzt, wonach das BLOXAM'sche Salz entweder bald oder durch Reibung mit einem Glasspatel sich ausscheidet, wenn hinlänglich Kalk anwesend ist. Der Niederschlag wird unter dem Mikroskop untersucht.

Die Methode ist umständlich, giebt aber ein ausgezeichnetes Resultat, ich habe auf diese Weise die folgenden Proben gemacht und bekam dann:

- I. mit reinem Strontiansalz keinen Niederschlag.
- II. mit reinem Strontiansalz + 0.087 mg, d. h. ca. 0.02% CaO, einen sehr geringen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop keine Nadeln zeigte.
- III. mit reinem Strontiansalz + 0.174 mg CaO, d. h. ca. 0.035% CaO, einen deutlichen Niederschlag, welcher größtenteils aus feinen Nadeln bestand, doch aber mit einigen kurzen Formen gemischt.
- IV. mit reinem Strontiansalz + 0.348 mg CaO, d. h. ca. 0.07% CaO, einen bedeutenden Niederschlag, der ausschließlich verwickelte, leicht kennbare Nadeln enthielt.

Ich schliesse aus diesen Versuchen, daß ein Strontiansalz mehr als ca. 0.05% Kalk enthalten muß, wenn es bei Kalkprobe-b ausschließlich oder hauptsächlich Nadeln giebt und weniger als ca. 0.05% Kalk, wenn dieses nicht der Fall ist.

Wenn man diese Probe ganz wie oben ausführt, nur statt Ammoniumarsenat Ammoniumoxalat anwendet, bekommt man einen geringen, aber deutlichen Niederschlag schon bei einem Kalkinhalt von 0.03—0.04%, dieser Niederschlag hat aber unter dem Mikroskop kein charakteristisches Aussehen, ich habe deswegen die Arsensäuremethode vorgezogen.

BROWNING<sup>1</sup> hat Amylalkohol statt Äther-Alkohol zur qual. Trennung von Calciumnitrat und Strontiumnitrat angewendet. Nach dem Kochen, bis alles Wasser verkocht ist, ist nur Calciumnitrat in der Lösung und kann durch Schwefelsäure gefällt werden. Ich habe die Methode gut gefunden, besonders wenn man mehr als 0.2 g

<sup>1</sup> Amer. Journ. Sc. (1892) [3] 43, 386.



Nitrat, welches von BROWNING vorgeschrieben ist, zu einer Probe nimmt. Man kann dann weit weniger Kalk in Strontiumnitrat als von BROWNING angegeben,<sup>1</sup> nachweisen, es fehlt aber auch dem Niederschlag von Calciumsulfat an einem unter dem Mikroskop leicht kennbaren Aussehen.

## 2. Nachweis von Baryt durch chemische Reagentien.

Unter den vielen vorgeschlagenen Methoden zum Nachweis von Baryt in Strontianverbindungen ist die Chromatmethode sicherlich die beste, es fragt sich aber noch, auf welche Weise sich die Methode am besten benutzen läßt und dann mit welcher Schärfe. Schon J. L. SMITH schlug 1839<sup>2</sup> vor, Baryt in neutral reagierenden Lösungen von Strontianverbindungen durch Kaliumchromat zu fällen, der dabei ausgeschiedene, gelbe Niederschlag darf in verdünnter Essigsäure nicht gelöst werden; H. KÄMMERER<sup>3</sup> ändert deshalb später die Methode zur Fällung in essigsaurer Lösung. Die große Bedeutung der Chromatmethode in der quantitativen Analyse kann hier nicht erwähnt werden, dagegen muß ich die Arbeiten, welche die Anwendbarkeit der Methode in der qualitativen Analyse zum Ziele hat, näher besprechen. C. LÜDEKING<sup>4</sup> benutzt Kaliumchromat als Reagens für Barytsalze, weil die Schärfe dieser Reaktion im Gegensatze zu der Reaktion mit Gypslösung nicht durch Gegenwart von Strontianverbindungen beeinflusst wird. Er führt zum Beweise der Anwendbarkeit der Methode folgendes Beispiel an: 2 ccm einer 6%igen Lösung von  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{aq}$  + 0.002 g Baryumchlorid<sup>5</sup> gab mit etwas Essigsäure angesäuert, dann mit einigen Tropfen essigsauren Natrons und chromsauren Kalis versetzt, durch Erwärmung gleich eine trübe Flüssigkeit und beim Stehen einen deutlichen Niederschlag, während eine reine Strontiansalzlösung unter diesen Verhältnissen ganz klar blieb.

A. GRITTNER<sup>6</sup> hat ganz ähnliche Versuche wie LÜDEKING angestellt, doch benutzte er bisweilen Kaliumdichromat in neutral

<sup>1</sup> 0.0002 g CaO neben 0.2 g  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , d. h. ca. 0.2 % CaO.

<sup>2</sup> *Amer. Journ. Sc.* 36, 183.

<sup>3</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* (1873) 12, 375.

<sup>4</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* (1890) 29, 556.

<sup>5</sup> Wahrscheinlich  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{aq}$ , d. h. ca. 0.047 g  $\text{SrO}$  + 0.00125 g  $\text{BaO}$  oder ca. 2.7 %  $\text{BaO}$ .

<sup>6</sup> *Zeitschr. angew. Chem.* (1892), S. 73.



reagierender statt Kaliumchromat in essigsaurer Lösung als Reagens. Ich will nur denjenigen Versuch erwähnen, in welchem die kleinste prozentige Barytmenge anwesend war: 0.3 g  $\text{Sr.Cl}_2 + 0.001$  g  $\text{BaCl}_2$  (d. h. ca. 0.4%  $\text{BaO}$ ) in 4 ccm Wasser gelöst gab mit einigen Tropfen Natriumacetat und einem Tropfen Kaliumdichromat sofort einen Niederschlag.

PATEIN<sup>1</sup> macht darauf aufmerksam, daß Kaliumchromat wohl sehr verdünnte Barytsalzlösungen, aber auch einigermaßen starke Strontiansalzlösungen fällt, Kaliumdichromat dagegen fällt gar nicht Strontianverbindungen. Er schlägt deshalb zwei Proben vor, um Baryt in Strontiansalzen nachzuweisen, nämlich einen Zusatz teils von Kaliumdichromat zu einer konzentrierten und teils von Kaliumchromat zu einer verdünnten Strontiansalzlösung. Ebenso empfiehlt L. BARTHE<sup>2</sup> Kaliumdichromat, um kleine Barytmengen in Strontiansalzen zu entdecken; die Schärfe der Reaktion betreffend sagt er: „qu'en présence d'un sel de strontium dans une solution à 10 p 100, on ne peut déceler que  $\frac{1}{500}$  de baryte.“

Ich selbst habe wie PATEIN zwei verschiedene Proben angewendet, die erste, Barytprobe-a, wird in essigsaurer Lösung angesetzt und ist deshalb weniger empfindlich, die zweite, Barytprobe-b, gründet sich auf folgende, erst von FRESSENIUS<sup>3</sup> gemachte Beobachtung. Lösungen von Baryumchromat in Wasser, verdünnter Essigsäure oder Wasser, welches Ammoniumsalze enthält, werden durch eine Ammoniumchromatlösung gefällt, wenn davon so viel zugesetzt wird, daß die ganze Menge Essigsäure unter Bildung von Ammoniumacetat und Ammoniumdichromat verbraucht wird; Lösungen von Strontiumchromat werden dagegen unter denselben Verhältnissen durch Ammoniumchromatlösung nicht gefällt.

Ich habe zu diesen Proben folgende Reagentien benutzt:

6. ein Mischung von gleichen Raumteilen Essigsäure und Wasser,
7. eine schwach essigsäure Ammoniumacetatlösung, welche von 50 ccm obgenannter verdünnter Essigsäure durch ungefähre Neutralisation mit Ammoniak und Zusatz von Wasser, bis die ganze Flüssigkeitsmenge 100 ccm betrug, dargestellt war, und
8. eine schwefelsäurefreie Ammoniumchromatlösung, welche ca. 1 g Ammoniumchromat in 10 ccm Lösung enthielt.

<sup>1</sup> Journ. Pharm. Chim. (1892) [5] 25, 44.

<sup>2</sup> Journ. Pharm. Chim. (1892) [5] 25, 239.

<sup>3</sup> Zeitschr. anal. Chem. (1890) 29, 418.

Barytprobe-*a* wird auf folgende Weise gemacht: Die neutrale oder nur äußerst schwach saure Lösung von Strontiumnitrat oder Chlorid, 0.5 g SrO entsprechend, wird mit Wasser bis 200 ccm verdünnt, und dann bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 ccm Essigsäure, 5 ccm Ammoniumacetatlösung und schließlich unter stetigem Schütteln nach und nach mit 10 ccm Ammoniumchromatlösung versetzt.

Auf diese Weise bekam ich:

- I. mit reinem Strontiansalz keinen Niederschlag, selbst nach einstündigem Stehen war die Flüssigkeit fast vollständig klar.
- II. mit reinem Strontiansalz + 0.66 mg BaO (d. h. 0.13 % BaO) keinen Niederschlag, die Probe verlief ganz wie I.
- III. mit reinem Strontiansalz + 1.65 mg BaO (d. h. 0.33 % BaO) keinen Niederschlag, nach einstündigem Stehen war die Flüssigkeit schwach, aber deutlich trübe.
- IV. mit reinem Strontiansalz + 2.96 mg BaO (d. h. 0.6 % BaO) nach dem Verlauf von ein paar Minuten eine deutlich trübe Flüssigkeit und nach einstündigem Stehen einen deutlichen Niederschlag.

Ich schliesse aus diesen Versuchen, daß ein Strontiansalz mehr als ca. 0.5 % Baryt enthalten muß, wenn es bei Barytprobe-*a* nach dem Verlauf von 5 Minuten eine trübe Flüssigkeit und nach dem Verlauf einer Stunde einen deutlichen Niederschlag giebt, und weniger als ca. 0.5 % Baryt, wenn dieses nicht der Fall ist.

Die Barytprobe-*b* wird ganz wie die Barytprobe-*a* gemacht, nur wird keine Essigsäure zugesetzt.

Auf diese Weise habe ich folgende Versuche angestellt:

- I. mit reinem Strontiansalz, die Flüssigkeit war gleich klar, nach dem Verlauf einer Stunde aber schwach trübe, und nach dem Stehen bis zum nächsten Tage hatte sich ein sehr geringer, gelber Niederschlag ausgeschieden.
- II. mit reinem Strontiansalz + 0.066 mg BaO (d. h. 0.013 % BaO); die Probe verlief ganz wie I.
- III. mit reinem Strontiansalz + 0.165 mg BaO (d. h. 0.033 % BaO); die Flüssigkeit war gleich klar, sie wurde aber schon nach Verlauf von 4—5 Minuten schwach trübe,



und am nächsten Tage hatte ein kleiner Niederschlag sich ausgeschieden.

IV. mit reinem Strontiansalz + 0.33 mg BaO (d. h. 0.066% BaO); die Flüssigkeit wurde schon im Laufe von ein paar Minuten deutlich trübe.

Wenn es sich darum handelt, sehr kleine Barytmengen zu entdecken, kann man bisweilen im Zweifel sein, ob man eine Reaktion hat oder nicht; gewöhnlich kann die Frage dann durch Vergleich mit einer Probe auf reinem Strontiansalz gemacht, entschieden werden. Wenn die Zeit es erlaubt, ist es doch besser, die Probe bis zum nächsten Tage stehen zu lassen und dann die Flüssigkeit vorsichtig abzugießen, den gelben Niederschlag auf ein kleines Filter zu bringen und mit Wasser ein paarmal gut zu waschen. Der Niederschlag wird auf dem Filter in ein paar Tropfen verdünnter Salpetersäure gelöst und das Filter mit 20 ccm Wasser gewaschen. Wird zu dieser Lösung 1 ccm Ammoniumacetat und 2 ccm Ammoniumchromat zugesetzt, so bekommt man sofort eine deutlich trübe Flüssigkeit, selbst wenn das ursprüngliche Strontiansalz nur 0.033% Baryt enthält, während ein reines Strontiansalz unter diesen Umständen eine klare Flüssigkeit geben wird. Natürlicherweise kann der oben erwähnte gelbe Niederschlag nach Filtrierung und Waschen auch spektroskopisch untersucht werden. (Siehe S. 323.)

Ich schliesse aus diesen Versuchen, daß ein Strontiansalz mehr als ca. 0.05% Baryt enthalten muß, wenn es bei Barytprobe-b entweder im Laufe von 5 Minuten eine deutlich trübe Flüssigkeit giebt oder bei Stehen bis zum nächsten Tage einen Niederschlag liefert, welcher nach Waschen, Lösung und Fällung wie oben angegeben sofort eine deutlich trübe Flüssigkeit giebt, und weniger als ca. 0.05% Baryt, wenn dies nicht der Fall ist.

Nur eine Bemerkung muß ich hieran knüpfen:

Der oben erwähnte kleine Niederschlag, welcher bei Ausführung von Barytprobe-b und Stehenlassen bis zum nächsten Tage selbst in ganz reinen Strontiansalzlösungen entsteht, kann wegen seiner Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure und seiner gelben Farbe nicht ein Sulfat sein. Daß derselbe nicht Baryumchromat ist, geht aus folgenden Thatsachen hervor, der Niederschlag giebt durch spektroskopische Prüfung keine Barytreaktion, und wenn das Filtrat durch Natriumkarbonat gefällt und das ausgeschiedene Strontium-



karbonatwieder wie bei Barytprobe-*b* behandelt wird, so bekommt man einen ähnlichen kleinen, gelben Niederschlag. Derselbe rührt sicher davon her, daß Strontiansalze unter diesen Verhältnissen langsam als Strontiumchromat gefällt werden.

### 3. Nachweis von Kalk oder Baryt in Strontiansalzen durch spektroskopische Prüfung.

Ich habe zu diesen Versuchen ein MERZ's Spektroskop „à vision directe“ mit zwei Prismen benutzt, den Spalt habe ich immer so eingestellt, daß die zwei Natriumlinien ohne einen finsternen Zwischenraum gerade zusammenstießen, und als Wärmequelle diente eine gewöhnliche BUNSEN'sche Lampe.

Zuerst war die Bestimmung der Mengen an Calcium und Baryum zu ermitteln, die teils bei Abwesenheit, teils bei Gegenwart von Strontium nachgewiesen werden konnten. Die Versuche wurden stets auf die Weise gemacht, daß bestimmte abgemessene Mengen von Kalk- oder Barytsalzlösungen und abgewogenes Strontiumnitrat oder Chlorid in 2% haltiger Salzsäure gelöst und die Lösung bis 2 ccm (40 Tropfen) verdünnt wurde. Von diesen Lösungen wurden 2 Tropfen auf einem reinen Platindrahtsieb in die Flamme des BUNSEN'schen Brenners vorsichtig geführt und gleichzeitig wurde die Flamme in dem Spektroskop beobachtet, nach beendigter Reaktion wurde das Sieb mit verdünnter Salzsäure gefeuchtet und die Untersuchung vor dem Spektroskop wiederholt. Als charakteristische Kalklinie habe ich immer  $\text{Ca}_\beta$  und als Barytlinien vorzüglich  $\text{Ba}_\alpha$  und  $\text{Ba}_\beta$  benutzt.

Das Ergebnis der Versuche geht aus folgenden zwei Tabellen hervor:

Tabelle I.

## Kalk in Strontiansalzen.

No.	Abgewogenes Strontiansalz als SrO berechnet		Abgemessenes Kalksalz als CaO berechnet		Das Verhältnis zwischen Kalk und Strontian		Bemerkung
	in 2 cem g	in 2 Tropfen g	in 2 cem mg	in 2 Tropfen mg	direkt aus- gedrückt	in %	
1			0.0348	0.00174			Keine Reaktion.
2			0.0522	0.00261			Schwache Reaktion.
3			0.0696	0.00348			Deutliche, starke Reaktion.
4			0.0348	0.00174	1:144	0.7	Keine Reaktion.
5	0.005	0.00025	0.0522	0.00261	1:96	1.0	Schwache Reaktion.
6			0.0696	0.00348	1:72	1.4	Deutliche, starke Reaktion.
7			0.0522	0.00261	1:960	0.1	Keine Reaktion.
8	0.05	0.0025	0.087	0.00435	1:575	0.2	Schwache Reaktion.
9			0.174	0.0087	1:287	0.35	Deutliche, starke Reaktion.
10			0.087	0.00435	1:2300	0.04	Keine Reaktion.
11	0.2	0.01	0.174	0.0087	1:1150	0.09	Schwache Reaktion.
12			0.348	0.0174	1:575	0.2	Deutliche, starke Reaktion.
13			0.174	0.0087	1:2874	0.03	Keine Reaktion.
14	0.5	0.025	0.348	0.0174	1:1437	0.07	Schwache Reaktion.
15			0.522	0.0261	1:958	0.1	Deutliche, starke Reaktion.

Tabelle II.

## Baryt in Strontiansalzen.

No.	Abgewogenes Strontiansalz als SrO berechnet		Abgemessenes Barytsalz als BaO berechnet		Das Verhältnis zwischen Baryt und Strontian		Bemerkung
	in 2 cem g	in 2 Tropfen g	in 2 cem mg	in 2 Tropfen mg	direkt aus- gedrückt	in ‰	
1			0.033	0.0017			Keine Reaktion. Schwache Reaktion. Deutliche, starke Reaktion.
2			0.066	0.0033			
3			0.1	0.005			
4			0.066	0.0033	1:75	1.33	Keine Reaktion. Schwache Reaktion. Deutliche, starke Reaktion.
5	0.005	0.00025	0.1	0.005	1:50	2.0	
6			0.133	0.0066	1:37.5	2.66	
7			0.2	0.01	1:250	0.4	Keine Reaktion. Schwache Reaktion. Deutliche, starke Reaktion.
8	0.05	0.0025	0.33	0.017	1:150	0.66	
9			1.00	0.05	1:50	2.0	
10			0.33	0.017	1:600	0.17	Keine Reaktion. Schwache Reaktion. Deutliche, starke Reaktion.
11	0.2	0.01	1.00	0.05	1:200	0.50	
12			1.66	0.083	1:120	0.83	
13			1.0	0.05	1:500	0.2	Keine Reaktion. Schwache Reaktion. Deutliche, starke Reaktion.
14	0.5	0.025	1.66	0.083	1:300	0.33	
15			2.66	0.133	1:188	0.53	



An diese Tabellen<sup>1</sup> muß ich einige Bemerkungen knüpfen:

G. KIRCHHOFF und R. BUNSEN geben in ihrer klassischen Arbeit<sup>2</sup> an, daß man spektroskopisch noch  $\frac{6}{100000}$  mg Calciumchlorid und  $\frac{1}{1000}$  mg Baryumchlorid nachweisen kann. Aus obigen Tabellen (I und II No. 1, 2 und 3) geht hervor, daß ich diese minimalen Mengen gar nicht entdecken kann, man muß sich aber auch erinnern, daß die Versuche KIRCHHOFF's und BUNSEN's auf eine ganz andere Weise gemacht wurden, und zwar unter Versuchsbedingungen, welche bei Entdeckung kleiner Mengen niemals vorhanden sind. Es wundert mich daher, daß RICHARD's<sup>3</sup>, der eine ähnliche Methode wie die meinige benutzt, noch  $\frac{7}{100000}$  mg Calcium nachweisen kann. L. BARTHE,<sup>4</sup> der das Spektroskop zu demselben Zweck wie ich benutzt, führt dagegen für Barytsalze eine wenig höhere Zahl als die von mir gefunden an,<sup>5</sup> aber dieses rührt offenbar davon her, daß er gleichzeitig zwei Spektren betrachtet, teils dasjenige der zur Untersuchung vorliegenden Lösung und teils zur Vergleichung ein reines Kalk- oder Barytspektrum, und das Licht dieses letzten verbbigt schwache Linien des ersten Spektrums. Er bekommt eine Reaktion mit einem Tropfen Baryumchloridlösung von der Stärke 1:2000 (d. h. ca.  $\frac{1}{40000}$  g Baryumchlorid  $\text{BaCl}_2$  oder ca. 0.018 mg  $\text{BaO}$ ), während verdünntere Lösungen keine zuverlässige Reaktion geben.

Was hier gesagt ist, gilt von reinen Kalk- oder Barytlösungen, eine ganz andere ist dagegen die Empfindlichkeit der spektrosko-

<sup>1</sup> Natürlicherweise beanspruchen die hier angeführten Zahlen nicht als absolut richtige betrachtet zu werden, indem erstens die Methode nur ein annähernd richtiges Resultat giebt und zweitens müssen solche spektroskopische Zahlen immer schwankend sein, sie sind von der Güte des Spektroskops, der Größe des Spalts, der Stärke der Wärmequelle etc. und schließlich von der verschiedenen Empfindlichkeit des Auges den verschiedenen Farben gegenüber abhängig. Noch ein Paar Kleinigkeiten können hier erwähnt werden: man muß vor jedem Versuch das Auge an die Dunkelheit gewöhnen, um lichtschwache Linien entdecken zu können, dies kann z. B. erreicht werden, wenn man das Platindrahtsieb mehrmals mit Salzsäure feuchtet und dann spektroskopisch prüft, bis man auf sein Auge vertrauen kann; weiter muß man aus denselben Gründen durch Bewegung des Kopfes lichtstarken, fremden Linien, insofern es möglich ist, in dem Gesichtsfeld entgehen, es gilt z. B. in meinem Apparat die helle Natriumlinie, wenn ich ein schwaches Auflodern des  $\text{Ca}$  beobachten will.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* (1860) 110, 162.

<sup>3</sup> *Diese Zeitschr.* (1893) 3 447.

<sup>4</sup> *Journ. Pharm. Chim.* (1892) [5] 25, 239.

<sup>5</sup> Für Kalksalze wird keine Zahl angegeben.

pischen Prüfung, wenn viel Strontiansalz anwesend ist. Aus Tabelle I geht hervor, daß die Gegenwart von 70 bis 100mal so viel Strontian wie Kalk nicht die Empfindlichkeit der Kalkreaktion vermindert, noch giebt 0.0035 mg Kalk eine deutliche Reaktion, wird aber die Strontianmenge bis zur tausendfachen erhöht, wird viel mehr Kalk zu deutlicher Reaktion gefordert (No. 15 : 0.026 mg CaO).

Wenn man daher eine Strontiansalzlösung direkt spektroskopisch prüfen will, kann man wohl eine so verdünnte Lösung benutzen, daß das anwesende Strontiansalz nicht die Empfindlichkeit der Kalkreaktion beeinflusst, und man kann auf diese Weise die kleinste Menge Kalk in absolutem Gewicht nachweisen, die prozentige Kalkmenge dagegen wird auf diese Weise ziemlich groß werden.

Um die kleinste prozentige Kalkmenge nachweisen zu können, muß man konz. Strontiansalzlösungen anwenden, und selbst in diesem Falle glaube ich nicht, daß es möglich ist, weniger als 0.05 bis 0.1 % Kalk nachzuweisen (siehe Tabelle I No. 13, 14 und 15), dieses kann aber auch durch Kalkprobe-*b* erreicht werden. Ähnliche, noch auffälligere Zahlen, die Barytreaktion betreffend, können aus Tabelle II genommen werden.

Ogleich das hier angeführte selbstverständlich scheint, hat man nicht immer in Betracht gezogen, daß die Empfindlichkeit der spektroskopischen Prüfung in so hohem Grade von fremden Stoffen beeinflusst wird, und oft sieht man, daß ein Strontiansalz z. B. rein genannt wird, wenn es, spektroskopisch geprüft, nur die charakteristischen Strontianlinien giebt, ohne daß eine nähere Untersuchung der Schärfe dieser Prüfung gemacht wird. So führen BARTHE und FALIÈRES<sup>1</sup> als einzige Probe der Reinheit des von ihnen dargestellten Strontiumchlorids an: „Les cristaux obtenus ne donnent au spectroscope que les raies caractéristiques du strontium“. An einem andern Orte<sup>2</sup> macht BARTHE doch darauf aufmerksam, daß die Barytreaktion in Gegenwart von großen Strontiansalzmengen weniger empfindlich ist, und daß man daher eine Strontiansalzlösung vor der spektroskopischen Prüfung am besten bis zur breiartigen Konsistenz eindampfen muß; auf diese Weise kann er noch „1 g de sel de baryum pour 800 p à 1000 p au maximum de sel de strontium“ nachweisen.

Wenn man deswegen das Spektroskop bei feinen qualitativen

<sup>1</sup> *Bull. Soc. Chim.* (1892) 7, 107.

<sup>2</sup> *Journ. Pharm. Chim.* (1892) [5] 25, 239.



Prüfungen benutzen will, muß man, wenigstens was die alkalischen Erden betrifft, erst eine rein chemische Trennung vornehmen und dann die verschiedenen Teile für sich untersuchen; dieses ist schon 1876 von BUNSEN<sup>1</sup> vorgeschlagen worden.

Zum Nachweis von Spuren von Calcium und Baryum in Strontiansalzen empfiehlt er, die Chloride zu wiederholten Malen mit kaltem und darnach mit warmem Alkohol herauszuziehen; hierdurch wird erst Calciumchlorid, darnach Strontium- und schliesslich Baryumchlorid gelöst; jede Lösung wird für sich eingedampft und geprüft; dieselbe Methode hat FRESSENIUS in den letzten Jahren bei seiner grossen Arbeit über die quantitative Trennung der alkalischen Erden benutzt. Ich habe die Methode geprüft, dieselbe jedoch nicht so zuverlässig und empfindlich gefunden, wie die im folgenden besprochenen.

#### a. Nachweis von Kalk in Strontiansalzen durch spektroskopische Prüfung.

Von neuen Reagentien habe ich gebraucht:

9. Eine verdünnte Salzsäure, 2% HCl enthaltend.

Die von mir benutzte Methode ist eine ähnliche, wie die bei der Kalkprobe-*b*, indem ich die trockenen Nitate mit Hilfe von Ätheralkohol getrennt, den Ätheralkohol in einer Platinschale abgedampft und den Rest spektroskopisch untersucht habe, wobei ich stets  $\text{Ca}_\beta$  als charakteristische Kalklinie benutzte. Ich benutzte zuerst die Lösung des Restes in ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure in der Platinschale, diese wurde darnach mit einem Stück kalkfreiem Filtrierpapier abgetrocknet, mit einem Platindraht umwickelt und schwach geglüht, worauf der Rest mit einem Tropfen Salzsäure befeuchtet und vor dem Spektroskop untersucht wurde. Von dieser Methode bin ich inzwischen abgekommen, weil sie zu empfindlich ist, ich werde dies durch ein paar Bemerkungen erklären. Ich benutzte zu jedem Versuch die Hälfte von einem 7 cm Filter,<sup>2</sup> in dem ich vor dem Spektroskop keine Spur von Kalk nachweisen konnte, wenn ich dasselbe mit Salzsäure befeuchtete und wie angegeben prüfte; selbstverständlich wurde die Platinschale durch Kochen mit Salzsäure jedesmal, wenn sie benutzt wurde,

<sup>1</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* 15, 90.

<sup>2</sup> Die Aschmenge von einem Filter 0.000041 g; mit Salzsäure und Flusssäure gereinigt, No. 418 von DRESERHOFF, Dresden.



sorgfältig gereinigt, und dasselbe geschah mit dem Platindraht, der nach wiederholter Befeuchtung mit Salzsäure genau vor dem Spektroskop untersucht wurde. Wurde die auf diese Weise gereinigte Platinschale mit ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure befeuchtet und darnach mit der Hälfte eines der obengenannten Filter, das darnach spektroskopisch untersucht wurde, abgetrocknet, so bekam ich keine Kalkreaktion. Werden dagegen 100 ccm destilliertes Wasser (destilliert in einem Apparat von verzinnem Kupfer und in einem Gefäß von derselben Beschaffenheit aufbewahrt) bis zur Trockenheit in der Platinschale eingedampft, worauf dieselbe mit ein paar Tropfen Salzsäure und darnach wie oben beschrieben, behandelt wird, bekam ich vor dem Spektroskop eine sehr deutliche und starke Kalkreaktion, noch reichlicher, wenn das destillierte Wasser einige Zeit mit Glasgefäßen in Berührung gewesen war. Da eine präparative Arbeit indessen gewöhnlich in Glas- oder Porzellangefäßen ausgeführt werden muß, habe ich diese Probe als empfindlicher als zu wünschen, angesehen. Dampfe ich dagegen 100 ccm destilliertes Wasser in einer Platinschale bis zur Trockenheit ein, löse den Rest in  $\frac{1}{2}$  ccm verdünnter Salzsäure (ca. 10 Tropfen) auf und untersuche spektroskopisch 2 Tropfen dieser Lösung auf einem Stück reinem Platindrahtnetz, welches mit einem Platindraht an einer Glasstange befestigt ist, dann erhalte ich keine, oder eine schwache und undeutliche Kalkreaktion, und diese Vorgangsweise habe ich dann gebraucht.

Die Probe, Kalkprobe-*c*, wird folgendermaßen ausgeführt: Das Strontiansalz, 0.5 g  $\text{SrO}$  entsprechend, wird zum Nitrat umgebildet und wie in Kalkprobe-*b* angegeben, mit Ätheralkohol behandelt. Nach Abdampfung des Ätheralkohols in einer Platinschale wird der Rest in  $\frac{1}{2}$  ccm verdünnter Salzsäure gelöst und hiervon 2 Tropfen auf einem Platindrahtnetz vor dem Spektroskop geprüft, indem man nach dem Glühen dasselbe mit Salzsäure befeuchtet, darauf aufs Neue glüht und dies mehrere Male wiederholt; die Probe kann mit zwei Tropfen der übrig gebliebenen Flüssigkeit wiederholt werden. Die Reaktion bezeichne ich als deutlich und beständig, wenn ich auf je zwei neue Tropfen, die ich benutze, eine deutliche Kalklinie bekam. Deutlich, aber nicht beständig nenne ich die Reaktion, wenn ich zu einzelnen Malen eine deutliche, aber sonst eine undeutliche Reaktion bekommen habe, und ist endlich der Kalkinhalt so gering, daß ich nur ein einziges Mal eine undeutliche Reaktion be-

kommen habe, bezeichne ich dieselbe als undeutlich und nicht beständig.

Auf diese Weise habe ich folgende Proben ausgeführt:

- I. mit reinem Strontiansalz: Ich bekam keine Reaktion.
- II. mit reinem Strontiansalz + 0.0174 mg. CaO, d. h. 0.0035 % CaO. Ich bekam eine sehr undeutliche und nicht beständige Reaktion.
- III. mit reinem Strontiansalz + 0.035 mg. CaO, d. h. 0.007 % CaO. Ich bekam eine schwache, aber deutliche und beständige Reaktion.
- IV. mit reinem Strontiansalz + 0.087 mg. CaO, d. h. 0.017 % CaO. Ich bekam eine sehr deutliche und beständige Reaktion.

Ich schliesse aus diesen Versuchen, daß ein Strontiansalz mehr als ca. 0.01 % Kalk enthalten muß, wenn es bei Kalkprobe-*c* eine deutliche und beständige Reaktion giebt und weniger als ca. 0.01 % Kalk, wenn dieses nicht der Fall ist.

#### b. Nachweis von Baryt in Strontiansalzen durch spektroskopische Prüfung.

Wie ich schon früher bemerkt habe, habe ich es als nicht zweckmäßig gefunden, die Chloride mit Alkohol zu behandeln, und darnach den ungelösten Teil auf Baryt zu prüfen; man erhält nämlich auf diese Weise eine sehr mangelhafte Trennung, weil Strontiumchlorid in absolutem Alkohol schwer löslich ist, während andererseits Baryumchlorid in wasserhaltigem Alkohol nicht unlöslich ist. Von anderen Methoden, die ich geprüft habe, werde ich nur zwei anführen, von welchem die erste gar nicht benutzt werden kann, während die andere dagegen ziemlich gute Resultate giebt. Bei der ersten Methode habe ich das Strontiansalz in schwacher Salzsäure gelöst, der Lösung kleine Mengen (von  $\frac{1}{2}$  ccm bis 4 ccm)  $\frac{1}{10}$  normaler Schwefelsäure zugesetzt und dieselbe darnach bis zur Trockenheit eingedampft. Den Rest habe ich mit Wasser behandelt und die Lösung durch ein kleines Filter von dem ungelösten Sulfat filtriert. Das Filter habe ich mit Platindraht umwickelt, geglüht und darnach nach Feuchten mit Salzsäure vor dem Spektroskop untersucht, indem ich vor jeder Feuchtung mit Salzsäure in der reduzierenden Flamme geglüht habe; die Lösung dagegen habe ich durch Barytprobe-*b* auf Baryt untersucht. Es zeigte sich dann, daß die

Barytreaktion im Filtrat deutlich war, selbst in den Fällen, in denen die spektroskopische Untersuchung der Sulfate keine sichere Reaktion für Baryt ergab, mit anderen Worten, daß ein Zusatz von kleinen Mengen Schwefelsäure durchaus nicht allen Baryt fällt, der deswegen im Filtrat nachgewiesen werden kann, während auf der anderen Seite das gefällte Strontiumsulfat den spektroskopischen Nachweis von Baryt hindert. Bei der anderen Methode habe ich mit Strontiansalz, 0,5 g  $\text{SrO}$  entsprechend, auf die gewöhnliche Weise Barytprobe-*b* ausgeführt, dieselbe bis zum nächsten Tage stehen lassen, dann durch ein kleines Filter filtriert, den kleinen Niederschlag mit Wasser gewaschen, bis das Wasser farblos war, das Filter mit einem Platindraht umwickelt, und, nach Verbrennung des Papierses und Feuchten des Restes mit Salzsäure, spektroskopisch auf Baryt geprüft.

Ich habe auf diese Weise folgende Versuche ausgeführt:

- I. mit reinem Strontiansalz. Ich bekam keine Reaktion.
- II. mit reinem Strontiansalz + 0.066 mg  $\text{BaO}$  d. h. 0.013%  $\text{BaO}$ . Ich bekam keine Reaktion.
- III. mit reinem Strontiansalz + 0.165 mg  $\text{BaO}$  d. h. 0.33%  $\text{BaO}$ . Ich bekam eine schwache, aber keine sichere Reaktion.
- IV. mit reinem Strontiansalz + 0.33 mg  $\text{BaO}$  d. h. 0.066%  $\text{BaO}$ . Ich bekam eine deutliche Reaktion.
- V. mit reinem Strontiansalz + 0.66 mg  $\text{BaO}$  d. h. 0.13%  $\text{BaO}$ . Ich bekam eine deutliche und starke Reaktion.

Wie man sieht, ist also diese Reaktion ebenso fein, aber auch nicht feiner als Barytprobe-*b*; da dieselbe indessen Mißverständnisse ausschließt, habe ich jedesmal, wenn Barytprobe-*b* nur eine schwache und unsichere Reaktion gab, dieselbe bis zum nächsten Tage stehen lassen und wie vorhin angegeben, spektroskopisch geprüft.

#### B. Darstellung reiner Strontiansalze.

Die hier besprochenen Versuche sind mit Strontiumkarbonat als Ausgangspunkt angestellt: zu den meisten habe ich ein Handelsprodukt von E. DE HAËN (List, Hannover) benutzt, dasselbe wird im Folgenden als  $\text{SrCO}_{3(\text{A})}$  bezeichnet; zu anderen ein Handelsprodukt von MERCK, bezeichnet  $\text{SrCO}_{3(\text{B})}$ .



Die quantitative Analyse dieser Rohprodukte ist ausgeführt im wesentlichen nach der letzten Methode von FRESSENIUS.<sup>1</sup> Bei der qualitativen Analyse habe ich 100 g Karbonat in so wenig Salzsäure als möglich gelöst und von dem ungelösten filtriert, welches für sich untersucht wurde; die Lösung habe ich mit reinem Strontiumhydroxyd gekocht und den dadurch erhaltenen Niederschlag einer allgemeinen qualitativen Analyse unterworfen. Endlich habe ich in kleineren Mengen Karbonat auf Säuren und Alkalien geprüft.

#### Analyse von $\text{SrCO}_3(\text{A})$ :

Unlöslich in Salpetersäure (Baryum- und Strontium-sulfat, Sand, einwenig Aluminium- und Eisensilikat)	0.44 %
Gewogen als CaO, berechnet als $\text{CaCO}_3$ . . . . .	1.13 %
Gewogen als $\text{BaSO}_4$ , berechnet als $\text{BaCO}_3$ . . . . .	18.85 %
Gewogen als $\text{SrSO}_4$ , berechnet als $\text{SrCO}_3$ . . . . .	71.27 %
	<hr/> 91.69 %

Außerdem habe ich qualitativ nachgewiesen: etwas Blei, Kupfer, Aluminium, Eisen, Zink und Magnesium, geringe Mengen Nickel und Mangan, samt reichlichem Chlor und Natrium und etwas Kalium.

#### Analyse von $\text{SrCO}_3(\text{B})$ :

Unlöslich in Salpetersäure (Baryum- und Strontium-sulfat, Sand, Aluminium- und Eisensilikat) . . . . .	0.50 %
Gewogen als CaO, berechnet als $\text{CaCO}_3$ . . . . .	0.84 %
Gewogen als $\text{BaSO}_4$ , berechnet als $\text{BaCO}_3$ . . . . .	9.71 %
Gewogen als $\text{SrSO}_4$ , berechnet als $\text{SrCO}_3$ . . . . .	82.99 %
	<hr/> 94.04 %

Außerdem habe ich qualitativ nachgewiesen: Spuren von Schwefelwasserstoffniederschlag und Nickel, etwas Aluminium und Eisen, viel Magnesium, Natrium und Chlor, samt ein wenig Kalium.

In dem Folgenden sind die Versuche systematisch und nach der Nummer geordnet, aber in einer anderen Ordnung als die, in der ich sie ausgeführt habe; ich habe es außerdem zweckmäßig gefunden, bisweilen dasselbe Strontiansalz bei mehreren Versuchen zu benutzen, indem ich z. B. dasselbe durch eine Methode von Kalk und durch eine andere Methode von Baryt befreit habe, was an einer anderen Stelle besprochen wird; ich hoffe, daß die Hinweisen, als Folge hiervon, die Übersicht nicht stören werden.

<sup>1</sup> Zeitschr. anal. Chem. (1893) 32, 312.

a. Trennung von Strontium und den schweren Metallen, samt Aluminium und Magnesium.

Versuch No. 1.

Zu einer Lösung von 100 g  $\text{SrCO}_{3(\text{A})}$  in so wenig Salzsäure wie möglich, setzte ich eine schwach salpetersaure Lösung von 1 g Karbonat von jedem der folgenden Stoffe; Blei, Kupfer, Nickel, Mangan, Zink und Magnesium, samt einer wässrigen Lösung von 1 g Aluminiumchlorid und 1 g Ferridchlorid. Das ganze wurde zu ca.  $\frac{1}{2}$  l verdünnt und auf dem Wasserbade unter Zusatz von festem Strontiumhydroxyd in kleinen Portionen unter wiederholtem Schütteln erwärmt, bis die Lösung alkalisch reagierte, darnach außerdem 2 g Strontiumhydroxyd zugesetzt und das Ganze in einer Stunde unter wiederholtem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt und darnach filtriert. Im Niederschlag wurden alle zugesetzten Stoffe fast vollständig abgeschieden gefunden. Im Filtrat konnte nur ein wenig Blei, Zink und Aluminium nachgewiesen werden, was die beiden letzten betreffen, werden sie leicht durch die fernere Behandlung der Strontiansalzlösung entfernt, dieses gilt aber nicht von dem ersten. Am leichtesten konnte alles Blei durch Kochen der noch alkalischen Lösung, mit etwas Chlorwasser und Abfiltrierung der ausgeschiedenen höheren Bleioxyde niedergeschlagen werden.

In den folgenden Versuchen habe ich deswegen 95 g Strontiumkarbonat in so wenig Salz- oder Salpetersäure als möglich gelöst und ohne voraufgegangene Filtrierung 5 g käufliches Strontiumhydroxyd in fester Form zugesetzt, die Lösung zu etwas weniger als  $\frac{1}{2}$  l verdünnt und auf dem Wasserbade unter wiederholtem Umschütteln erwärmt und darnach filtriert. Das Filtrat wird mit circa 10 ccm Chlorwasser auf dem Wasserbade in eine halbe Stunde erwärmt und dann wieder filtriert und das Filtrat, welches immer stark alkalisch reagierte, schwach mit Säure übersättigt und zu den Versuchen benutzt, indem ich mit Rücksicht der Berechnung der Ausbeute davon ausging, daß ich in der Lösung Calcium, Strontium und Baryum, 100 g käufliches Strontiumkarbonat entsprechend, hatte.

b. Trennung von Strontium und Calcium durch die verschiedene Löslichkeit der Sulfate.

Schon MEYER<sup>1</sup> hat Schwefelsäure benutzt, um Strontian und Kalk zu trennen, indem er in verdünnter Lösung mit Schwefelsäure

<sup>1</sup> Chem. Ann. (1796) 1, 204.

fällt und den entstandenen Niederschlag mit Wasser wäscht, „mit chemischer Geduld“ sagt er, indem die Waschung mehrere Wochen gedauert hat und fortgesetzt ist, bis das Filtrat selbst bei stundenlangem Stehen nicht von Calciumkarbonat gefällt wurde. BARTHE und FALIÈRES<sup>1</sup> wandten dieselbe Methode an, nur nahmen sie die Auswaschung mit stark verdünnter Schwefelsäure vor. „Le précipité. mixte de sulfate de calcium, de baryum et de strontium est lavé un grand nombre de fois et par décantation simple avec de l'eau ordinaire contenant 1 à 2% d'acide sulfurique. On opère un dernier lavage avec de l'eau distillée. Les traces de magnésia et tout le sulfate de calcium partent avec les eaux de lavage.“ Wie sie geprüft haben, ob alles Calciumsulfat ausgewaschen ist, geben sie nicht an. Es ist wahrscheinlich, daß hier der Irrtum liegt, indem der Niederschlag verhältnismäßig bedeutende Mengen Calciumsulfat enthalten kann, ohne daß dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure herausgezogen werden kann.

#### Versuch No. 2.

95 g  $\text{SrCO}_{3(\text{A})}$  und 5 g Strontiumhydroxyd wurden auf gewöhnliche Weise (siehe S. 325) in Salpetersäure gelöst, die Lösung bis zu einem Liter verdünnt und warm mit  $\frac{1}{2}$  Liter verdünnter Schwefelsäure gefällt, welche 80 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (es sind zur vollständigen Fällung ca. 67 g nötig) enthielt. Nach Erwärmung auf dem Wasserbade und Stehenlassen, goß ich die Flüssigkeit ab und erwärmte den zurückgebliebenen Niederschlag auf dem Wasserbade mit  $\frac{1}{2}$  Liter 1.5% haltiger Schwefelsäure; nach Stehenlassen ließ die Flüssigkeit sich leicht vom Niederschlag abgießen, der aufs neue auf dieselbe Weise gewaschen wurde; diese Behandlung wiederholte ich 20 Mal. Die Untersuchung des Waschwassers gab folgendes Resultat:

Waschwasser 1. 20 ccm gaben bei Kalkprobe-a freilich nicht gleich einen Niederschlag, aber durch Reiben bekam ich einen reichlichen Niederschlag der fast ausschließlich aus Nadeln bestand, nur mit einzelnen kurzen Formen vermischt.

Waschwasser 2. 20 ccm gaben bei Kalkprobe-a durch Reiben einen kleinen Niederschlag, der keine Nadeln enthielt. Es wurden 100 ccm in der Platinschale bis zur Trockenheit eingedampft, zuletzt über offenem Feuer, der Rest wurde auf dem Wasserbade ein paar Male mit 25 ccm Ammoniumkarbonatlösung (1:10) behandelt, worauf der Niederschlag abfiltriert, schwefelsäurefrei gewaschen und mit ein wenig Salpetersäure behandelt wurde. Das ganze wurde bis zur Trockenheit in einer Platinschale eingedampft, mit Ätheralkohol behandelt etc. wie bei Kalkprobe-b.

<sup>1</sup> Bull. Soc. Chim. (1892) 7, 106.



Hierdurch bekam ich einen reichlichen Niederschlag von lauter Nadeln.

Waschwasser 4. 100 ccm, wie oben behandelt, gaben bei Kalkprobe-*b* wohl nicht gleich einen Niederschlag, aber durch Reiben bekam ich einen deutlichen Niederschlag, aus Nadeln bestehend, mit nur einzelnen kurzen Formen vermischt.

Waschwasser 6 verhielt sich wesentlich wie Waschwasser 4.

Waschwasser 8. 100 ccm, wie oben behandelt, gaben bei Kalkprobe-*b* durch Reiben einen kleinen Niederschlag, der einzelne Nadeln, aber hauptsächlich kurze Formen enthielt. 100 ccm, wie oben behandelt, gaben bei Kalkprobe-*c* beständige und deutliche Reaktion vor dem Spektroskop.<sup>1</sup>

Waschwasser 15. 100 ccm, auf gewöhnliche Weise behandelt, gaben bei Kalkprobe-*b* keine Nadeln. 100 ccm, auf gewöhnliche Weise behandelt, gaben bei Kalkprobe-*c* schwache, aber deutliche und beständige Reaktion.

Waschwasser 20. 100 ccm, auf gewöhnliche Weise behandelt, gaben bei Kalkprobe-*c* eine schwache, undeutliche und nicht beständige Reaktion.

Von dem so gewaschenen Niederschlag wurde eine kleine Probe ( $A_1$ , Gewicht 8.5 g) mit Weingeist gewaschen und danach getrocknet. 1 g wurde in einer Platinschale ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde mit ca. 25 ccm Ammoniumkarbonatlösung (1:10) erwärmt, die Flüssigkeit durch ein Filter gegossen und der Rest wieder mit 25 ccm Ammoniumkarbonatlösung behandelt, darauf wurde das Ganze auf das Filter gebracht, der Niederschlag schwefelsäurefrei gewaschen und in einer Platinschale mit Salpetersäure behandelt, worauf ich ihn bis zur Trockenheit eindampfte und den Rest zur Ausführung der Kalkprobe-*b* benutzte; ich bekam dabei nicht gleich einen Niederschlag, durch Reiben bekam ich jedoch einen aus lauter Nadeln bestehenden Niederschlag. Ebenfalls gab 1 g von  $A_1$ , auf ähnliche Weise behandelt, aber zu Kalkprobe-*c* benutzt, eine starke, deutliche und beständige Reaktion vor dem Spektroskop.<sup>2</sup> Dagegen bekam ich, wenn ich 1 g Sulfat von der Probe  $A_1$  zu Karbonat umbildete und dieses in so wenig Salzsäure als möglich löste und darnach die

<sup>1</sup> Ich muß hieran eine Bemerkung knüpfen: 100 ccm verd. Schwefelsäure (1.5 %haltig) werden ein paar Stunden auf dem Wasserbade in einem Glaskolben gewärmt, darnach bis zur Trockenheit in einer Platinschale eingedampft, wonach der kaum sichtbare Rest mit Ammoniumkarbonat behandelt wird; die Karbonate werden zu Nitraten umgebildet, die mit Ätheralkohol behandelt werden, wonach Kalkprobe-*c* auf gewöhnliche Weise ausgeführt wird. Ich bekam hierdurch undeutliche und nicht beständige Reaktion vor dem Spektroskop. Erhalte ich deswegen in Fällen, wie oben angeführt, eine beständige Reaktion, muß dieselbe von ausgewaschenem Calciumsulfat herrühren.

<sup>2</sup> Ich muß hier hinzufügen, daß, wenn 1 g reines Strontiumnitrat mit Schwefelsäure gefällt und darauf, wie oben angegeben, behandelt wird, bekomme ich keine Reaktion vor dem Spektroskop.

Lösung zu Kalkprobe-*a* benutzte, durch Reiben einen kleinen Niederschlag, in dem sich jedoch gar keine Nadeln fanden.

Man muß darnach annehmen, daß Probe  $A_1$  ca. 0.1 % Kalk enthielt.

Den übrig gebliebenen Teil des Hauptniederschlages wusch ich fast schwefelsäurefrei durch 5 Dekantierungen mit  $\frac{1}{2}$  Liter destilliertem Wasser, wonach ich wieder eine kleine Probe ( $A_{II}$ , Gewicht 8.5 g) herausnahm, dieselbe wurde mit Weingeist säurefrei gewaschen und getrocknet, während die Hauptportion später benutzt wurde. (Siehe Versuch No. 15, S. 353.)

Waschwasser 25. 100 ccm, auf gewöhnliche Weise behandelt, gaben bei Kalkprobe-*c* eine schwache, undeutliche und nicht beständige Reaktion.

Probe  $A_{II}$  verhielt sich ganz wie  $A_1$  und enthielt deswegen auch ca. 0.1 % Kalk.

Ich glaube deswegen nicht, daß man auf diesem Wege die Strontiansalze vollständig von Kalk befreien kann, wenigstens nicht durch eine einzige Fällung mit Schwefelsäure; dagegen ist die Methode vortrefflich zur Fortschaffung des größten Teils des Kalkes ohne wesentlichen Verlust von Strontian und dies, wenn auch die Flüssigkeit unter der Fällung stark sauer ist. Ich bemerke, daß ich die zu 100 g Strontiumkarbonat entsprechende Menge Chlorid in einem Liter 18—20 % haltige Salzsäure gelöst und mit einem kleinem Überschufs von Schwefelsäure gefällt habe. Nach Stehenlassen bis zum nächsten Tage goß ich die Flüssigkeit ab, und dampfte sie bis zur Trockenheit ein und wog den Rest. Das Gewicht war 3.5 g und darin war mehr als 1 g Calciumsulfat vorhanden.

Es sind mit diesen verwandten Methoden von DIEHL, ROSE und SIDERSKY vorgeschlagen worden. C. DIEHL<sup>1</sup> hat die Löslichkeit des Calcium-, Strontium- und Baryumsulfats in einer Natriumthiosulfatlösung untersucht und hat gefunden, daß, während das Calciumsulfat hierin viel leichter als in Wasser gelöst wird, dies nicht der Fall ist mit Strontium- und Baryumsulfat. Da Strontiumsulfat indessen hierin ebensowenig wie in Wasser unlöslich ist, benutzt er nur eine auf dies Verhältnis gegründete Methode zur qualitativen Trennung von Strontian und Kalk, während Baryt und Kalk auf diese Weise quantitativ getrennt werden können. Er führt eine durchaus stimmende Analyse an, aber dieselbe ist auf die Weise

<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* (1860) 79, 430.

ausgeführt, daß eine Mischung von Baryum- und Calciumsulfat, welche jede für sich gefällt sind, mit einer konzentrierten Lösung von Natriumthiosulfat behandelt wird. Da RUSSMANN<sup>1</sup> später versuchte die Methode anzuwenden, aber zu seinen Kontrollversuchen Baryum- und Calciumsulfat zusammen aus einer Lösung fällte, war es ihm nicht möglich, alles Calciumsulfat in Natriumthiosulfat aufzulösen, er bekam stets zu hohe Barytbestimmungen. Zu demselben Resultate kommt FRESSENIUS<sup>2</sup> und er zeigt zugleich, worin der Fehler bei DIEHL's Kontrollbestimmungen liegt. Da die Methode also nicht einmal benutzt werden kann, Baryum- und Calciumsulfat zu trennen, wenn sie zusammen gefällt sind, läßt sich dieselbe natürlicherweise weit weniger zur Trennung von Strontium- und Calciumsulfat anwenden.

Ich will nur die Gelegenheit benutzen, auf ein Verhältnis aufmerksam zu machen, welches bei allen Methoden wiederkehrt, bei denen man die Sulfate der alkalischen Erden benutzt, nämlich darauf, daß eine von einer gemeinsamen Lösung gefällte Mischung dieser Sulfate sich ganz anders der Lösungsmittel oder chemischen Einwirkungen gegenüber verhält, als das Verhältnis der einzelnen Sulfate jedes für sich vermuten lassen sollte.

H. ROSES<sup>3</sup> Methode beruht darauf, daß eine konzentrierte Lösung von Ammoniumsulfat die Strontiansalze vollständig fällt, während Calciumsulfat in einer solchen Lösung viel leichter als in Wasser löslich ist. Er macht jedoch selbst darauf aufmerksam, daß die Methode nicht so gute Resultate giebt als die Anwendung der verschiedenen Löslichkeit der Nitrate in Ätheralkohol, und daß man, um die Auflösung von etwas Strontiansalz zu hindern, 50 Teile Ammoniumsulfat in gesättigter Lösung für einen Teil Strontiumsulfat anwenden muß. Das Strontium- und Kalksalz wird in so wenig Wasser wie möglich gelöst und in einiger Zeit unter Zusatz von etwas Wasser und ein wenig Ammoniak gekocht, oder man läßt das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden lang stehen, worauf man filtriert und mit einer konzentrierten Lösung von Ammoniumsulfat wäscht. Die angeführten Versuche, welche alle von OSTEN ausgeführt sind, zeigen, daß die Strontianbestimmungen immer zu niedrig (von 99.5% bis 97.9% von dem be-

<sup>1</sup> Inauguraldissertation (Berlin 1887), S. 15.

<sup>2</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* (1891) 30, 458.

<sup>3</sup> *Pogg. Ann.* (1860) 110, 296.



rechneten) ausfallen; die Kalkbestimmungen sind noch weniger gut und fallen gewöhnlich zu hoch aus. Eine Probe, die Reinheit der getrennten Stoffe betreffend, z. B. ob das Strontiumsulfat noch Kalk enthält, wird nicht angegeben.

FRESENIUS<sup>1</sup> hat die Methode geprüft und sie unbrauchbar gefunden, und werde ich nur ein paar Zahlen anführen: er wandte 0.8700 g  $\text{SrCO}_3$ , 1.0823 g  $\text{SrSO}_4$  entsprechend, an und fand 1.1098 g  $\text{SrSO}_4$  und doch war eine reichliche Menge Strontiumsulfat in die Lösung gegangen; er wog den Kalk als Karbonat und behandelte ihn nach Umbildung zu Nitrat mit Ätheralkohol; dadurch blieb kalkfreies Strontiumnitrat, 0.0480 g  $\text{SrSO}_4$  entsprechend, zurück.

In präparativer Hinsicht habe ich die Methode auch nicht anwendbar gefunden, oder richtiger gesagt, man kann mit einer gesättigten Ammoniumsulfatlösung wie mit verdünnter Schwefelsäure, so gut wie alles Strontian als Sulfat fällen, aber ein wenig Kalk wird mit niedergeschlagen und läßt sich nicht, wenigstens nicht einigermaßen leicht, auswaschen.

### Versuch No. 3.

95 g  $\text{SrCO}_{3(\text{A})}$  und 5 g Strontiumhydroxyd werden auf gewöhnliche Weise in Salpetersäure gelöst (siehe S. 325). Die Lösung wird schwach mit Ammoniak übersättigt, bis zum Kochen erwärmt und darauf warm in eine (ca. 1 Liter) warme Ammoniumsulfatlösung (1:4) gegossen. Der hierbei ausfallende Niederschlag wurde mit der Lösung auf dem Wasserbade 3 Stunden digeriert, worauf ich die Flüssigkeit abgofs. Den Niederschlag wusch ich darauf bei Erwärmung auf dem Wasserbade unter wiederholtem Schütteln mit  $\frac{1}{2}$  l Ammoniumsulfatlösung (1:4), die schwach ammoniakalisch gemacht war. Nach Erwärmung von einer Stunde gofs ich die Flüssigkeit ab und behandelte den zurückgebliebenen Niederschlag aufs neue mit  $\frac{1}{2}$  l Ammoniumsulfatlösung u. s. w. So wusch ich 6 Mal mit  $\frac{1}{2}$  l dieser Lösung, indem ich nach der anderen Waschung eine kleine Probe ( $\text{A}_I$ , Gewicht 5 g) herausnahm, ebenfalls nach der vierten ( $\text{A}_{IV}$ , Gewicht 6 g) und sechsten Auswaschung ( $\text{A}_{VI}$ , Gewicht 5 g). Die Hauptmenge des Sulfats, der hiernach zurückblieb, wurde durch Dekantierung mit warmem Wasser frei von Ammoniumsulfat gewaschen und zu späteren Versuchen benutzt. (Siehe Versuch No. 14, S. 349.) Die herausgezogenen Proben wurden 4—5 Mal mit warmem Wasser gewaschen, getrocknet und auf Kalk geprüft.

<sup>1</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* (1893) **32**, 194.

1 g von einer der herausgezogenen Proben wurde wiederholte Male in der Platinschale mit 25 ccm Ammoniumkarbonatlösung erwärmt, wonach der übrig gebliebene Niederschlag schwefelsäurefrei gewaschen und darauf mit so wenig Salpetersäure als möglich behandelt, damit alles Karbonat gelöst werden konnte. Die so gewonnene Lösung kann zu einer der drei Kalkproben benutzt werden.

$A_I$  gab bei Kalkprobe-*a* sogleich keinen Niederschlag, aber durch Reiben bekam ich einen ziemlich reichlichen Niederschlag von lauter Nadeln.

$A_I$  gab bei Kalkprobe-*b* sogleich einen deutlichen Niederschlag von lauter Nadeln.

$A_I$  gab bei Kalkprobe-*c* eine starke und beständige Reaktion vor dem Spektroskop.

$A_{II}$  verhielt sich wesentlich wie  $A_I$ .

$A_{III}$  verhielt sich ebenfalls [wesentlich wie  $A_I$ , doch bestand der Niederschlag, den ich bei Kalkprobe-*a* bekam, nicht ausschließlich aus Nadeln, sondern es fanden sich auch kürzere Formen dazwischen.

Ich nehme deswegen an, daß  $A_{III}$  ca.  $\frac{1}{4}\%$  Kalk enthält,  $A_I$  und  $A_{II}$  dagegen ein wenig mehr.

D. SIDERSKY<sup>1</sup> giebt eine neue Methode zur Trennung von Strontian und Kalk an; dieselbe beruht auf dem Verhältnisse, daß eine neutrale Lösung einer Mischung von einem Kalk- und einem Strontiansalz durch Behandlung mit SIDERSKY's Flüssigkeit (200 g Ammoniumsulfat und 30 g Ammoniumoxalat in einem Liter Wasser gelöst) einen Niederschlag giebt, der aus Strontiumsulfat und Calciumoxalat besteht, welche zwei Verbindungen nach der Auswaschung durch verdünnte Salzsäure getrennt werden können. Die Methode kann auch so vereinfacht werden, daß man in salzsaurer Lösung mit SIDERSKY's Flüssigkeit fällt, dadurch wird nur Strontiumsulfat abgeschieden, wonach der Kalk im Filtrat durch Übersättigung mit Ammoniak als Oxalat gefällt werden kann. Seine Kontrollanalysen sind verhältnismäßig gut, besonders die Kalkbestimmungen, die nur ein wenig zu hoch sind. Die Strontianbestimmung fällt immer ca.  $\frac{1}{2}\%$  zu niedrig aus. Als Beweis dafür, daß aller Kalk in Salzsäure gelöst, oder in der Lösung durch Fällung in salzsaurer Lösung verbleiben kann, und daß umgekehrt alles Strontian als Sulfat im Niederschlage gefunden wird, führt er an, daß die salzsaurer Lösung beim Zusatz von Gypswasser keinen Niederschlag giebt und also keinen Strontian enthält, ebenso zeigte das Strontiumsulfat sich kalkfrei, denn nach Umbildung zum Karbonat, Lösung

<sup>1</sup> Zeitschr. anal. Chem. (1883) 22, 10.



in Salzsäure und Fällung dieser Lösung mit Schwefelsäure, gab das Filtrat keinen Niederschlag mit Ammoniak und Ammoniumoxalat. Hierzu will ich nur bemerken, daß die angewandte Probe, um Strontium in Kalksalzen nachzuweisen, nicht empfindlich ist, und was die letzte Probe betrifft, so wird selbst ein vollständig kalkfreies Strontiansalz bei Lösung in Wasser und Fällung mit Schwefelsäure, ein Filtrat geben, das mit Ammoniak und Ammoniumoxalat einen, wenn auch geringen Niederschlag giebt.

JWAN BOGOMOLETZ<sup>1</sup> hat die Methode SIDERSKY's einer näheren Untersuchung unterworfen und gefunden, daß es von der Menge und der Temperatur der wirkenden Stoffe abhängt, ob die Fällung so vorgehen soll, wie von SIDERSKY angegeben, oder nicht, indem Calcium- oder Strontiumsulfat durch Kochen mit Ammoniumoxatlösung und Calcium- oder Strontiumoxalat durch Kochen mit Ammoniumsulfatlösung versetzt werden. RUSSMANN<sup>2</sup> hat SIDERSKY's Methode unanwendbar gefunden, wenn dieselbe in neutraler Lösung vorgenommen wird, dagegen giebt die Fällung in passender salzsaurer Lösung (8.4% haltiger Salzsäure) verhältnismäßig gute Resultate, eine stärkere Säure wird zu viel Strontiumsulfat lösen und eine schwächere nicht den Kalk daran hindern, mit dem Strontiansalz niedergeschlagen zu werden. Endlich hat FRESSENIUS,<sup>3</sup> der die Fällung in salzsaurer Lösung von dem von RUSSMANN angegebenen Säuregrade benutzte, gezeigt, daß die Resultate, welche man nach dieser Methode erreicht, nur scheinbar gute sind, indem zwei Fehler einander aufheben. Ich werde ein paar Zahlen anführen: er wandte Strontiumkarbonat, 0.3233 g SrO entsprechend samt 0.4322 g CaCO<sub>3</sub> an und fand Strontiumsulfat, 0.3242 g SrO entsprechend; bildete er aber das Sulfat zu Nitrat um und behandelte dieses mit Ätheralkohol, wurde Calciumnitrat, 0.0209 g CaO entsprechend, gelöst; ebenfalls fand er 0.4332 g CaCO<sub>3</sub> scheinbar richtig, aber bei der Behandlung des von demselben gebildeten Nitrats mit Ätheralkohol, blieb Strontiumnitrat, 0.0268 g SrO entsprechend, zurück.

Ich habe deswegen auch keine besseren Resultate bei der Anwendung dieser als auch der beiden vorausgegangenen Methoden zu präparativem Zweck erwartet, und der nachfolgende Versuch bestätigte die Richtigkeit davon.

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1884), S. 1058.

<sup>2</sup> *Inaugural-Dissertation* (Berlin 1887), S. 20.

<sup>3</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* (1893) 32, 199.



## Versuch No. 4.

95 g  $\text{SrCO}_{3(A)}$  und 5 g Strontiumhydroxyd werden auf gewöhnliche Weise in Salzsäure gelöst, die Lösung wird bis zu einem Liter verdünnt und es werden 300 ccm 30% haltige Salzsäure zugesetzt; die Lösung wird bis zum Kochen erwärmt, worauf 600 ccm kochend heiße SIDERSKY's Flüssigkeit zugesetzt werden. Nach dem Stehen auf dem Wasserbade  $\frac{1}{2}$  Stunde lang, wurde von dem abgeschiedenen Niederschlag dekantiert, worauf derselbe unter wiederholtem Schütteln auf dem Wasserbade ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde mit einer Mischung von 150 ccm 30% haltiger Salzsäure und 500 ccm SIDERSKY's Flüssigkeit erwärmt wurde. Da der Niederschlag sich gesetzt hatte, goss ich die Flüssigkeit ab, und behandelte den zurückgebliebenen Niederschlag auf dieselbe Weise, und so weiter zu 6 Malen. Nach der anderen Waschung entnahm ich eine kleine Probe ( $A_1$ , Gewicht 6 g), und ebenfalls nach der vierten ( $A_{II}$ , Gewicht 5 g) und sechsten Waschung ( $A_{III}$ , Gewicht 8 g). Die Hauptmenge des hierdurch zurückgebliebenen Salzes wurde durch Dekantierung mit Wasser säurefrei gewaschen und danach zu einem späteren Versuch benutzt (siehe Versuch No. 16, S. 356), die entnommenen Proben dagegen wurden 4—5 Male mit warmem Wasser, danach mit Weingeist gewaschen, getrocknet und auf Kalk geprüft. Diese Kalkproben wurden auf dieselbe Weise wie die unter Versuch No. 3 gemachten Proben angestellt und gaben folgendes Resultat:

$A_1$  gab bei Kalkprobe-a keine Reaktion.

$A_1$  gab bei Kalkprobe-b gleich einen Niederschlag, der nach Reiben ausschließlich aus Nadeln bestand.

$A_1$  gab bei Kalkprobe-c deutliche und beständige Reaktion.

$A_{II}$  verhielt sich ganz wie  $A_1$ .

$A_{III}$  verhielt sich wie  $A_1$ , doch bekam ich durch Kalkprobe-b einen nicht so reichlichen Niederschlag.

Ich nehme deswegen an, daß die 3 Proben 0.1—0.2% CaO enthalten.

Keine dieser 3 hier geprüften Methoden giebt also ein vollständig kalkfreies Strontiumsulfat, und ich habe dasselbe auch nicht durch kleine Veränderungen, wie durch Fällung in salzsaurer Lösung mit Schwefelsäure und Waschung mit verdünnter Salzsäure anstatt mit verdünnter Schwefelsäure erreichen können. ROSE's Methode giebt die schlechtesten Resultate, aber auch SIDERSKY's Methode hat keinen Vorzug einer einfachen Fällung mit Schwefelsäure gegenüber, besonders wenn diese Fällung in ziemlich starker salzsaurer

Lösung vorgenommen wird. Die letzte Art habe ich angewandt, um Strontiansalz von der größten Menge Kalk zu befreien, die letzten Reste von Kalk habe ich zum Schlufs auf andere Weise fortgeschafft, wenn die übrigen Operationen, z. B. Reinigung von Baryt, vorgenommen waren, und keine Gefahr mehr vorhanden war, durch die angewandten Reagentien Kalk zuzuführen.

c. Trennung von Strontium und Calcium durch die verschiedene Löslichkeit der Nitate in verschiedenen Lösungsmitteln.

Die zuerst von STROMEYER<sup>1</sup> benutzte Methode, Strontium und Calcium durch die verschiedene Löslichkeit der Nitate in absolutem Alkohol oder, wie von ROSE<sup>2</sup> vorgeschlagen, in Ätheralkohol zu trennen, ist oft benutzt worden, sowohl bei präparativen wie bei analytischen Arbeiten. Man kann inzwischen nicht, selbst bei wiederholtem Auskochen von festem Strontiumnitrat mit Alkohol alles Calciumnitrat ausziehen, ein Teil davon kann erst in Alkohol gelöst werden, nachdem das Strontiumnitrat in Wasser gelöst, und die Lösung aufs Neue bis zur Trockenheit eingedampft ist, und gewöhnlich mufs diese Auflösung und Eindampfung mehr als einmal vorgenommen werden, bevor es gelingt, durch Alkohol alles Calciumnitrat herauszuziehen. Ich habe versucht, durch Abänderung der Methode schneller ein kalkfreies Salz zu bekommen z. B. durch Fällung einer gesättigten wässerigen Lösung von Strontiumnitrat mit Weingeist, möglicherweise unter Zusatz von ein wenig Äther. Da eine Eindampfung einer gröfseren Menge Strontiumnitratlösung bis zur absoluten Trockenheit sowohl zeitraubend als auch ziemlich beschwerlich ist, konnte ebenfalls Grund vorhanden sein, die leicht ausführbare Eindampfung zu einer breiartigen Masse und Auskochen derselben mit Weingeist zu prüfen, indem man hier nicht eine absolute theoretische Ausbeute erwarten mufste. Selbstverständlich wird man zu präparativen Arbeiten nicht den teuren absoluten Alkohol, sondern Weingeist, wenn erforderlich mit wenig gewöhnlichen Äther gemischt, benutzen. Die folgenden Versuche sollen Klarheit darüber geben, welches Verfahren man hier mit dem größten Vorteil benutzen könnte.

<sup>1</sup> *Gilb. Ann.* (1813) **43**, 231.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* (1860) **110**, 296.

## Versuch No. 5.

95 g  $\text{SrCO}_{3(\text{A})}$  und 5 g Strontiumhydroxyd werden auf gewöhnliche Weise in Salpetersäure gelöst, und die Lösung bis zur Trockenheit eingedampft, der Rest wird in so wenig warmem Wasser als möglich gelöst und warm in 400 ccm Weingeist filtriert; nach Stehenlassen von ein paar Stunden in kaltem Wasser wurde filtriert, und der Niederschlag vor der Luftpumpe sorgfältig viermal mit Weingeist gewaschen und getrocknet. Der Niederschlag  $\text{B}_\text{I}$  wog 78 g, während die volle Ausbeute von Strontium- und Baryumnitrat 127.3 g sein würde; ich habe also 61.3% von dem berechneten bekommen.  $\text{B}_\text{I}$  wurde aufs neue in so wenig Wasser als möglich gelöst und wie früher mit 400 ccm Weingeist gefällt, ich bekam hierdurch  $\text{B}_\text{II}$ , welches 51.1 g (also 66.5% des Ausgangsproduktes) wog. 1 g von  $\text{B}_\text{II}$  gab bei Kalkprobe-c eine undeutliche und nicht beständige Reaktion, dasselbe war also fast kalkfrei. Der Rest von  $\text{B}_\text{II}$ , 50.1 g wurde in so wenig Wasser wie möglich gelöst und wie oben mit 400 ccm Weingeist gefällt. Ich bekam dadurch  $\text{B}_\text{III}$ , welches 33.7 g (also 67.3% des Ausgangsproduktes) wog. Dieses Salz zeigte sich als kalkfrei.

Man sieht hieraus, dafs man verhältnismäfsig leicht ein kalkfreies Strontiumnitrat bekommen kann, denn die oben beschriebenen Operationen sind leicht auszuführen und beanspruchen keine lange Zeit, aber die Ausbeute läfst viel zu wünschen übrig, indem man bei jeder Fällung  $\frac{1}{3}$  von dem vorhandenen Nitrat verliert. Ich habe deswegen versucht, eine bessere Ausbeute zu bekommen, teils durch Zusatz einer geringen Menge Äthers (Versuch No. 6), teils durch Eindampfung der wässerigen Lösung der Nitate zu einem Brei und Auskochen desselben mit Weingeist (Versuch No. 7); bei diesen zwei Versuchen habe ich auferdem beständig die Kalkmenge kontrolliert, sowohl in dem zurückgebliebenen Strontiumnitrat, als in der weingeistigen Lösung.

## Versuch No. 6.

95 g  $\text{SrCO}_{3(\text{A})}$  + 5 g Strontiumhydroxyd werden auf gewöhnliche Weise in so wenig Salpetersäure als möglich aufgelöst, und die Lösung bis zur Trockenheit eingedampft. Der Rest wird in so wenig warmem Wasser als möglich gelöst und unter wiederholtem Umrühren warm in 400 ccm Weingeist filtriert; nach Stehenlassen von  $\frac{1}{2}$  Stunde setzte ich portionsweise und unter Umrühren 100 ccm Äther hinzu, worauf das Ganze ein paar Stunden in kaltem Wasser stand. Darnach wurde vor der Luftpumpe filtriert und der Nieder-



schlag sorgfältig ein paarmal mit einer Mischung von gleichen Raumteilen Weingeist und Äther gewaschen, wonach derselbe getrocknet wurde.

Der Niederschlag  $B_1$  wog 85 g, also 66.8% von dem berechneten (127.3 g). Das Filtrat und der Waschweingeist wurden nach Abdestillieren vom Weingeist bis zur Trockenheit eingedampft; der Rest  $F_1$  wog 50 g, davon waren also 42.3 g Baryum- und Strontiumnitrat, das übrige Calcium- und Natriumnitrat.

#### Untersuchung von $B_1$ und $F_1$ .

$B_1$  gab bei Kalkprobe-*b* wohl nicht sofort Niederschlag, aber durch Reiben bekam ich einen starken Niederschlag von Nadeln, jedoch mit einzelnen anderen Formen vermischt.

$B_1$  gab bei Kalkprobe-*c* eine beständige und deutliche, aber doch schwache Reaktion.

$F_1$  gab bei Kalkprobe-*a* sogleich einen starken Niederschlag von lauter Nadeln.

80 g von  $B_1$  wurden in so wenig Wasser als möglich gelöst und wie oben mit 400 ccm Weingeist und darnach mit 100 ccm Äther gefällt. Ich bekam dadurch den Niederschlag  $B_{II}$ , der nach Waschung und Trocknen 55.0 g wog, also 68.8% des Ausgangsproduktes, samt bei Eindampfung des Filtrats,  $F_{II}$ , der 23.5 g wog.

#### Untersuchung von $B_{II}$ und $F_{II}$ .

$B_{II}$  gab bei Kalkprobe-*b* keine Reaktion.

$B_{II}$  gab bei Kalkprobe-*c* undeutliche und nicht beständige Reaktion.

$F_{II}$  gab bei Kalkprobe-*a* keine Reaktion.

$F_{II}$  gab bei Kalkprobe-*b* sogleich einen kleinen Niederschlag von lauter Nadeln.

50 g von  $B_{II}$  wurden in Wasser gelöst und wie oben mit 400 ccm Wein und 100 ccm Äther gefällt, während das Filtrat eingedampft wurde; ich bekam auf diese Weise  $B_{III}$  von Gewicht 38 g, also 76% des Ausgangsproduktes und  $F_{III}$  von Gewicht 11.5 g.

#### Untersuchung von $B_{III}$ und $F_{III}$ .

$B_{III}$  gab bei Kalkprobe-*c* keine Reaktion.

$F_{III}$  gab bei Kalkprobe-*b* keine Reaktion.

$F_{III}$  gab bei Kalkprobe-*c* eine beständige und deutliche, aber schwache Reaktion.

#### Versuch No. 7.

95 g  $SrCO_{3(A)}$  und 5 g Strontiumhydroxyd werden in so wenig Salpetersäure als möglich gelöst, die Lösung bis zur Trockenheit eingedampft, der Rest in Wasser gelöst und die Lösung in einer

großen Porzellanschale durch direkte Flamme unter beständigem Umrühren zu einer breiartigen Masse eingedampft. Hierzu setzte ich, während die Masse noch  $80^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  warm war, 200 ccm Weingeist, und ließ nach sorgfältigem Umrühren das Ganze ein paar Stunden in kaltem Wasser stehen. Danach wurde es vor der Luftpumpe filtriert und der Niederschlag sorgfältig 3—4mal mit Weingeist gewaschen und getrocknet.

Der Niederschlag  $B_I$  wog 120 g, also  $94.3\%$  des berechneten (127.3 g). Das Filtrat und das Waschwasser gaben durch Abdestillation vom Weingeist und Abdampfen bis zur Trockenheit einen Rest  $F_I$ , der 16 g wog und also 7.3 g Strontium- und Baryumnitrat enthielt, während das übrige aus Calcium- und Natriumnitrat bestand.

#### Untersuchung von $B_I$ und $F_I$ .

$B_I$  gab bei Kalkprobe-a keine Reaktion.

$B_I$  gab bei Kalkprobe-b gleich einen kleinen Niederschlag, der ausschließlich aus Nadeln bestand.

$F_I$  gab bei Kalkprobe-a gleich einen bedeutenden Niederschlag von lauter Nadeln.

115 g von  $B_I$  wurde in Wasser gelöst, filtriert und nach Eindampfung wie oben mit 200 ccm Weingeist behandelt. Ich bekam auf diese Weise den Niederschlag  $B_{II}$ , der 108.5 g wog, also  $94.3\%$  des Ausgangsproduktes, samt durch Eindampfung des Filtrats  $F_{II}$ , welches 5.5 g wog.

#### Untersuchung von $B_{II}$ und $F_{II}$ .

$B_{II}$  gab durch Kalkprobe-b einen kleinen Niederschlag, der nur wenige Nadeln enthielt.

$B_{II}$  gab durch Kalkprobe-c eine beständige und deutliche, aber nicht starke Reaktion.

$F_{II}$  gab durch Kalkprobe-a nach Reiben einen Niederschlag aus lauter Nadeln bestehend.

100 g von  $B_{II}$  wurde in Wasser gelöst und die Lösung nach Eindampfen wie oben mit 200 ccm Weingeist behandelt. Auf diese Weise bekam ich  $B_{III}$ , der 94.5 g wog, also  $94.5\%$  des Ausgangsproduktes, samt durch Eindampfung des Filtrats  $F_{III}$ , das 5.0 g wog.

#### Untersuchung von $B_{III}$ und $F_{III}$ .

$B_{III}$  gab bei Kalkprobe-b keine Reaktion.

$B_{III}$  gab bei Kalkprobe-c eine undeutliche und nicht beständige Reaktion.

$F_{III}$  gab bei Kalkprobe-a keine Reaktion.

$F_{III}$  gab bei Kalkprobe-b sogleich eine kleine Unklarheit, durch Reiben einen Niederschlag von lauter Nadeln.

Tabelle III. Versuch No. 6.

Die Bezeichnung des Niederschlages	Das Gewicht des Niederschlages	Die Ausbeute in % von dem berechneten	Der Kalkinhalt
B <sub>I</sub>	85.0 g	66.8 %	ca. 0.05 %
B <sub>II</sub>	55.0 g	68.8 %	weniger als 0.017 %
B <sub>III</sub>	38.0 g	76.0 %	kalkfrei

Tabelle IV. Versuch No. 7.

Die Bezeichnung des Niederschlages	Das Gewicht des Niederschlages	Die Ausbeute in % von dem berechneten	Der Kalkinhalt
B <sub>I</sub>	120.0 g	94.3 %	0.05—0.25 %
B <sub>II</sub>	108.5 g	94.3 %	0.01—0.05 %
B <sub>III</sub>	94.5 g	94.5 %	weniger als 0.01 %

Bevor ich die Resultate bespreche, welche aus diesen Versuchen gezogen werden können, muß ich auf ein einzelnes Verhältnis, welches hier eine Rolle spielt und auf ein paar diesbezügliche kleinere Versuche aufmerksam machen. Dampfe ich eine Nitratlösung zu einem Brei ein und behandle diesen mit Weingeist, so wird ein Gehalt von Baryumnitrat keinen Einfluß auf die Ausbeute von den im Weingeist unlöslichen Nitraten haben, anders dagegen, wenn ich eine gesättigte Nitratlösung mit Weingeist fällen soll. Das Baryumnitrat fordert zu seiner Lösung mehr Wasser als dieselbe Menge Strontiumnitrat; die Lösung wird deswegen im ganzen mehr verdünnt werden, wenn das vorliegende Strontiumnitrat Baryumnitrat enthält, als wenn es barytfrei ist, und die Ausbeute wird deswegen geringer werden.

## Versuch No. 8.

45 g barytfreies Strontiumnitrat (siehe Versuch No. 15, S. 353) werden in so wenig warmem Wasser als möglich gelöst und warm in 400 ccm Weingeist filtriert; nach Stehenlassen von ein paar Stunden in kaltem Wasser wird abfiltriert und der Niederschlag 3—4mal mit Weingeist gewaschen. Ausbeute: 33 g, also 73.3 % vom Ausgangsprodukte.

## Versuch No. 9.

50 g barytfreies Strontiumnitrat (siehe Versuch No. 11, S. 343) werden wie bei Versuch No. 8 behandelt, nur wird zur Fällung



400 ccm Weingeist und 100 ccm Äther gebraucht. Ausbeute: 39.5 g, also 79.0% vom Ausgangsprodukte.

Will man die Fällung einer gesättigten Strontiumnitratlösung mit Weingeist ausführen, was am schnellsten zu einem kalkfreien Strontiumnitrat führt, muß man daher auf folgendes acht geben:

1. daß der Baryt am besten zuerst fortgeschafft werden muß, da die Ausbeute bei der Anwendung derselben Menge Weingeist dadurch eine bessere wird. (Versuch No. 8 und No. 5: 73.3% anstatt 67.3%.)

2. daß die Ausbeute, wenn auch nur wenig, eine bessere wird, wenn man zugleich Äther anwendet. (Versuch No. 9 u. No. 8 z. B.: 79.0% anstatt 73.3%.)

3. daß die Ausbeute selbstverständlich steigt, je mehr Weingeist in Verhältnis zu der vorhandenen Wassermenge angewandt wird (z. B. Versuch No. 6, Steigerung von 66.8% zu 76%).

Ich habe jedoch auf Grund der weit besseren Ausbeute und des geringen Verbrauches von Weingeist vorgezogen, das in Versuch No. 7. befolgte Verfahren anzuwenden, indem ich, wie früher besprochen (siehe S. 334), das Strontiansalz durch Fällung in salzsaurer Lösung mit Schwefelsäure von der Hauptmenge des Kalkes befreie und, nach Umbildung des gefällten Strontiumsulfats zu Nitrat und Fortschaffung von Baryt, das Nitrat auf die in Versuch No. 7 angegebene Weise reinige; zwei oder drei Reinigungen geben mir dann ein kalkfreies Strontiumnitrat.

P. E. BROWNING<sup>1</sup> hat eine neue Methode zur quantitativen Trennung von Strontium- und Calciumnitrat eingeführt, indem er auf folgende Weise arbeitet:<sup>2</sup> Die Nitrats werden in einem Becherglas in so wenig Wasser als möglich gelöst, worauf 30 ccm Amylalkohol zugesetzt werden. Nach Kochen auf einer großen Asbestplatte (der entzündbaren Dämpfe wegen) ist alles Wasser fortgekocht und das Strontiumnitrat niedergeschlagen, während das Calciumnitrat von dem Amylalkohol gelöst ist. Selbst bei Anwendung von reinem Calciumnitrat setzt sich auf Boden und Seiten des Becherglases ein geringer ungelöster Rest (0.0003—0.0004 g) der, wie er meint, von einem organischen Kalksalz herrührt, welches durch Dekomposition von Calciumnitrat unter gleichzeitiger Oxydation vom

<sup>1</sup> *Amer. Journ. Sc.* (1892) [3] 43, 50.

<sup>2</sup> Diese Methode ist in ein paar weniger wesentlichen Punkten in einer späteren Abhandlung geändert. *Amer. Journ. Sc.* (1892) [3] 44, 462.

Amylalkohol gebildet ist. Bei der Trennung von Strontium- und Calciumnitrat muß deswegen der zuerst gefällte Niederschlag nach Waschen mit wasserfreiem Amylalkohol und Trocknen, in Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure gelöst werden, die Lösung bis zur Trockenheit eingedampft und der Rest aufs neue in Wasser gelöst werden, worauf die Behandlung mit dem Amylalkohol wiederholt wird. Da Strontiumnitrat wohl schwer-, aber nicht unlöslich in Amylalkohol ist, führt er eine Korrektur ein, und mit Anwendung derselben fallen seine Analysen verhältnismäßig gut aus. Die Strontianbestimmungen fallen jedoch durchschnittlich zu hoch aus, die Kalkbestimmungen zu niedrig, es ist ein bedeutender Fehler, wenn er nur einmal trennt, aber ein unbedeutender, wenn er doppelte Auskochung benutzt; eine Probe für die Reinheit des Niederschlages führt er nicht an.

Betreffs einer präparativen Anwendung dieser Methode bemerke ich folgendes:

Die gesättigte Lösung der Nitate mischt sich nicht mit dem Fuselöl (ich benutzte gewöhnliches Handelsfuselöl), sondern stellt sich als eine ölige Flüssigkeit dar. Zur Verdampfung des Wassers benutzte ich stets Kochen auf Sandbad, auf einem der neuen, mit Sicherheitsnetz versehenen BUNSEN'schen Brenner angebracht,<sup>1</sup> gleichviel, ob ich offene Gefäße oder mit Verschlussapparaten versehene Kolben gebrauchte. Die letzte Art fand ich aus mehreren Gründen am bequemsten; ich nahm da die Kochung in einer konischen Kochflasche vor, die mit einem Kugelapparat mit Platindrahtnetz zu fraktionierter Destillation versehen war, und dieser Apparat war wieder mit einem gewöhnlichen Kühlapparat verbunden. Auf diese Weise kann alles Fuselöl, welches zusammen mit dem Wasser in reichlicher Menge verdampft, wieder gewonnen werden, und doch erfordert der Versuch nicht ungewöhnlich lange Zeit.

Eine Lösung von Strontiumnitrat, 100 g Strontiumkarbonat entsprechend, kann durch Kochen mit Fuselöl im Laufe von ein paar Stunden von allem Wasser befreit werden, wenn man eine kräftige Lampe anwendet. Der erste Teil des Kochens, bevor das Strontiumnitrat sich auszuscheiden beginnt, geht stofsweise vor sich, doch kann dies durch Zusatz von Granaten verhindert werden; sobald das Strontiumnitrat sich auszuscheiden beginnt, wird das

<sup>1</sup> Gasmesser- und Gasapparaten-Fabrik der Aktiengesellschaft für Wasserleitungen, Beleuchtungs- und Heizungsanlagen, Wien.



Kochen ruhiger und verläuft sehr regelmässig, bis das letzte Wasser ausgetrieben werden soll, dann spritzt die Masse stark. Erst wenn dies Spritzen aufgehört hat, und das Fuselöl danach vollständig ruhig circa  $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht hat, kann man gewiss sein, daß jede Spur von Wasser ausgetrieben ist. Die vorläufigen Versuche gaben eine ungefähr quantitative Ausbeute von Strontiumnitrat, und wenigstens der größte Teil des Kalkes verblieb im Fuselöl gelöst.

Ich werde nun die Hauptversuche No. 10 und 11 besprechen.

#### Versuch No. 10.

95 g  $\text{SrCO}_{3(\text{A})}$  und 5 g Strontiumhydroxyd werden auf gewöhnliche Weise in Salpetersäure gelöst, die Lösung bis zur Trockenheit eingedampft, der Rest in so wenig Wasser als möglich gelöst und in einen konischen Kolben von  $1\frac{1}{2}$  l filtriert. Hierzu setzte ich 300 ccm Fuselöl und kochte, wie vorhin beschrieben, in ein paar Stunden, indem ich als Erstattung des verdampften Fuselöls unter dem Kochen 200 ccm und später 100 ccm zusetzte. Nach dem Kochen waren in dem Kolben ca. 100 ccm Fuselöl zurückerhalten, dies wurde abgegossen ( $F_I$ ), der Niederschlag auf einen Trichter mit durchlöcherter Filtrierplatte und Filtrierscheibe gebracht und verschiedene Male mit frischem Fuselöl gewaschen. Der Niederschlag wurde ohne vorausgegangenes Trocknen aufs neue in so wenig Wasser als möglich gelöst und die Lösung in die gereinigte Kochflasche filtriert, worauf ganz dieselbe Behandlung, wie oben beschrieben, vorgenommen wurde, und dies wurde endlich zum dritten Male wiederholt. Ich bekam hierdurch einen anderen Fuselölauszug ( $F_{II}$ ) und einen dritten ( $F_{III}$ ) und außerdem als Schlufsprodukt ein Strontiumnitrat, welches zur Befreiung von Fuselöl mit Weingeist gewaschen und danach getrocknet wurde. Dieser Niederschlag (B) wog 119 g, also 93% von dem berechneten (127.3 g); die Ausbeute muß also, selbst nach drei Behandlungen, als sehr gut bezeichnet werden, leider aber ist das Salz nicht kalkfrei.

B gab bei Kalkprobe-a keine Reaktion.

B gab bei Kalkprobe-b sofort keinen Niederschlag, aber durch Reiben bekam ich einen bedeutenden Niederschlag von lauter Nadeln.

B gab bei Kalkprobe-c beständige und deutliche Reaktion.

Das Salz enthält daher ca. 0.1% Kalk.

Die Untersuchung der verschiedenen Fuselölauszüge wurden auf folgende Weise vorgenommen: 25 ccm wurden in einer Platin-



schale bis zur Trockenheit eingedampft, der Rest schwach geglüht und danach mit Salpetersäure befeuchtet; nach Abdampfung der Salpetersäure wurde der Rest zu Kalkprobe-a benutzt. 25 ccm Handelsfuselöl gaben, auf diese Weise behandelt, einen Rest, in dem ich auf spektroskopischem Wege kaum eine Spur von Kalk nachweisen konnte.

25 ccm von  $F_I$  gaben bei Kalkprobe-a, nach dem gewöhnlichen Zusatz von 8 ccm verdünnter Schwefelsäure, nach Hinstellen von  $\frac{1}{2}$  Stunde, keinen Niederschlag; danach mit Ammoniak übersättigt, bekam ich einen grossen Niederschlag von Gips (leicht löslich in verdünnter Schwefelsäure) und das Filtrat davon gab selbstverständlich einen grossen Niederschlag mit Ammoniumarsenat.

25 ccm von  $F_{II}$ , wie  $F_I$  behandelt, verhielten sich ebenso wie dieses, doch war der Gipsniederschlag nicht so reichlich.

25 ccm von  $F_{III}$  gaben durch Fällung mit verdünnter Schwefelsäure und darauf folgender Übersättigung mit Ammoniak keinen Gipsniederschlag, aber durch Zusatz von Ammoniumarsenat bekam ich sogleich einen kleinen Niederschlag und durch Reiben einen gröfseren von lauter Nadeln.

Dieser Versuch zeigt, dafs ein grofser Teil des Kalkes wohl durch die erste Auskochung mit Fuselöl ausgezogen ist, aber dafs doch ein bedeutender Teil mit herabgerissen ist und in der anderen Auskochung gefunden wird, ja selbst in der dritten Auskochung und im Niederschlage selbst werden noch verhältnismäfsig bedeutende Mengen Kalk gefunden. Dafs dies von der Bildung einer organischen Säure und der Fällung der entsprechenden Menge Kalksalz herühren sollte, glaube ich kaum; Kalk- und Strontiansalz werden hier ganz sicher ungefähr in dem Mengenverhältnis gefällt werden, in dem sie zusammen gefunden werden, also verhältnismäfsig wenig Kalk- und viel Strontiansalz, aufserdem müfste dieses organische Kalksalz löslich in Wasser sein, denn das gefällte Nitrat wird so gut wie klar in Wasser gelöst, und es sind ja ziemlich grofse Mengen, um welche es sich handelt. Eher glaube ich, dafs es geradezu Calciumnitrat ist, welches bei der Ausfällung oder richtiger bei der Eindampfung mit herabgerissen ist, denn die Abscheidung von Strontiumnitrat geschieht gewifs hauptsächlich auf Grund der Verdampfung des Wassers und nicht wegen Gegenwart von Amylalkohol. In den folgenden Versuchen habe ich inzwischen Rücksicht auf diese problematische, organische Säuren genommen, ohne bessere Resultate zu erreichen.

## Versuch No. 11.

55 g Strontiumnitrat, welches im voraus von Baryt (Versuch No. 16, S. 356) und außerdem von der Hauptmenge von Kalk (Versuch No. 4, S. 333) befreit war, so daß es an Unreinheiten nur 0.1%—0.2% Kalk enthielt, wurde in so wenig Wasser als möglich gelöst, worauf die Lösung nach Filtrierung einmal mit Fuselöl genau auf dieselbe Weise behandelt wurde, wie bei den vorausgegangenen Versuchen. Das Fuselöl ( $F_I$ ) wurde abgegossen und der Niederschlag ( $B_I$ ) ein paarmal mit Fuselöl und ein paarmal mit Weingeist gewaschen. Nach dem Trocknen wurde der Niederschlag, der 53.6 g wog, in einer Platinschale unter beständigem Umrühren nach und nach erwärmt bis zur Rotglühhitze, um die möglicherweise anwesenden organischen Säuren zu zersetzen. Nach Abkühlung wird die Masse mit Salpetersäure durchfeuchtet und der Überschufs derselben durch vorsichtige Erwärmung ausgetrieben, das zurückgebliebene Strontiumnitrat wird in so wenig Wasser als möglich gelöst, in eine konische Kochflasche filtriert und ganz wie vorhin mit Fuselöl behandelt. Ich bekam dadurch einen anderen Fuselauszug ( $F_{II}$ ) und einen Niederschlag ( $B_{II}$ ), der nach der Waschung mit Weingeist und dem Trocknen 52 g wog, von denen 50 g zum Versuch No. 9, S. 338, benutzt wurden.

## Untersuchung dieser Produkte.

$B_{II}$  gab bei Kalkprobe-*b* sogleich keinen Niederschlag, durch Reiben aber bekam ich einen kleinen Niederschlag, der nur ganz wenige Nadeln enthielt.

$B_{II}$  gab bei Kalkprobe-*c* eine schwache, aber deutliche und beständige Reaktion.

$B_{II}$  enthält deswegen zwischen 0.01 und 0.05% Kalk.

$F_I$  und  $F_{II}$  wurden wie die entsprechenden Proben bei Versuch No. 10 untersucht.

25 ccm von  $F_I$  gaben bei Kalkprobe-*a* nach Eindampfung etc. keinen Niederschlag bei Zusatz von Schwefelsäure, auch nicht bei Übersättigung mit Ammoniak, ja nicht einmal bei Zusatz von Ammoniumarsenat bekam ich einen Niederschlag, erst durch Reiben erhielt ich eine reichliche Abscheidung von lauter Nadeln.

25 ccm von  $F_{II}$  gaben, behandelt wie  $F_I$ , keine Reaktion bei Anwendung von Kalkprobe-*a*.

25 ccm von  $F_{II}$  gaben nach Eindampfung etc. und Anwendung des Restes zur Kalkprobe-*b*, sogleich keinen Niederschlag, durch Reiben aber bekam ich einen geringen Niederschlag, der ausschliesslich aus Nadeln bestand.

Man sieht also, daß die letzte, geringe Menge Kalk nur äußerst schwierig auf diese Weise durch Amylalkohol herausgezogen werden



kann. Trotz der vorzüglichen Ausbeute, welche die Methode giebt, muß sie deswegen gleichwohl als unanwendbar betrachtet werden.

d. Trennung von Strontium und Calcium durch die verschiedene Löslichkeit der Chloride in konzentrierter Salzsäure und Äther.

Bei einem Versuch, der später besprochen werden soll (siehe Versuch No. 21, S. 368), versuchte ich, Strontium und Baryum bei fraktionierter Fällung mit Chlorwasserstoffsäure, welche gasförmig zu der Flüssigkeit geleitet wurde, zu trennen. Es zeigte sich bei diesem Versuch, daß Strontiumchlorid fast vollständig durch Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von ein wenig Äther aus einer Lösung gefällt werden kann, während nun sehr kleine Mengen Kalk gefällt werden. Dieses Verhältnis habe ich zu benutzen versucht, um Strontiumchlorid von Calciumchlorid zu befreien, aber es gelang mir nicht, auf diese Weise ein vollständig kalkfreies Strontiansalz zu bekommen.

#### Versuch No. 12.

Zu diesem Versuch wurde ein Strontiumchlorid benutzt, welches im voraus von Baryt (Versuch No. 14, S. 349) und der größten Menge Kalk (Versuch No. 3, S. 330) befreit worden war, so daß es von Unreinigkeiten nur ca.  $\frac{1}{4}\%$  Kalk enthielt; nach dem Versuch zeigte es sich, daß Strontiumchlorid, 48 g Strontiumkarbonat entsprechend, gefunden wurde. Nach Lösung des Chlorids in so wenig Wasser als möglich, wurde dasselbe warm in einen Kolben filtriert, worauf ich, unter beständigem Umrühren mit einem Rührapparat aus einem Scheidetrichter 1 l konzentrierter Salzsäure (39% HCl) zutropfeln ließ und nach Abkühlung 200 ccm Äther hinzusetzte. Schon beim Zusetzen der ersten Tropfen Salzsäure begann das Strontiumchlorid sich abzuscheiden und zum Schluß hatte ein sehr voluminöser Niederschlag von schönen Nadeln sich abgeschieden; nach Stehenlassen während einiger Zeit in kaltem Wasser, wurde die obenstehende Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag in einen, mit durchlöcherter Filtrierplatte und Filtrierscheibe versehenen Trichter gebracht, von der Mutterlauge durch Pressung vor der Luftpumpe befreit, hierauf mit einer abgekühlten Mischung von zwei Raumteilen konzentrierter Salzsäure und einem Raumteil Äther gewaschen. Der Niederschlag wurde vor der Luftpumpe von Äther befreit und danach in Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt und filtriert, wonach das Filtrat durch Fäl-



lung mit Ammoniumkarbonat 46 g Strontiumkarbonat (B) lieferte. Die stark salzsaure Mutterlauge von der Krystallisation des Strontiumchlorids wurde bis zur Trockenheit eingedampft, der Rest in Wasser gelöst und nach Übersättigung mit Ammoniak und Filtrierung gab die Lösung mit Ammoniumkarbonat 2 g Strontiumkarbonat (F).

B gab bei Kalkprobe-*a* keine Reaktion.

B gab bei Kalkprobe-*b* sogleich eine unklare Flüssigkeit und durch Reiben bekam ich einen bedeutenden Niederschlag von lauter Nadeln.

B gab bei Kalkprobe-*c* beständige und deutliche Reaktion.

B enthielt also ca. 0.1 % Kalk.

F gab bei Kalkprobe-*a* sogleich einen großen Niederschlag von lauter Nadeln.

Wie man sieht, ist die Ausbeute zufriedenstellend, und ein Teil des Kalkes ist fortgeschafft, aber doch lange nicht die ganze Kalkmenge. Man könnte dies als davon herrührend denken, daß ich von einer gesättigten Strontiumchloridlösung ausgegangen bin, und daß die Fällung mit Salzsäure eine so plötzliche und reichliche Abscheidung gegeben hat, daß das Calciumchlorid mit herabgerissen ist. Um diesem zu entgehen, habe ich in dem folgenden Versuche eine verdünnte Strontiumchloridlösung gebraucht und von derselben sehr langsam durch Zuleitung gasförmigen Chlorwasserstoffs das Chlorid abgeschieden. Da ich auf diese Weise die ganze Lösung vollständig mit Chlorwasserstoffsäure sättigen konnte, habe ich nicht Ather hinzuzusetzen gebraucht, um eine ungefähr vollständige Fällung zu bekommen.

### Versuch No. 13.

Hierzu wurde eine Strontiumchloridlösung benutzt, die im voraus von Baryt und der Hauptmenge des Kalkes (siehe Versuch No. 17, S. 360) befreit worden war und welche Strontiumchlorid, 74 g Strontiumkarbonat entsprechend, enthielt. Zu der vorliegenden Lösung setzte ich unter Abkühlung konzentrierte Salzsäure, bis Strontiumchlorid auszukrystallisieren begann und danach Wasser, um dieses wieder zu lösen; die Lösung, welche ca. 1 l betrug, wurde danach in einen Kolben gebracht und, indem die Flüssigkeit beständig mit einem Rührapparat gut umgerührt wurde, Chlorwasserstoffsäure bis zur Sättigung eingeleitet und der Kolben beständig durch kaltes Wasser abgekühlt. Nach Stehenlassen wurde die Mutterlauge (F<sub>1</sub>) von dem gefällten Chlorid abgegossen, letzteres auf einen Filter gebracht und, wie in dem vorhergehenden Versuch an-

gegeben, gewaschen. Der rein gewaschene und von Äther befreite Niederschlag wurde in Wasser gelöst, worauf diese wässrige Lösung ganz derselben Behandlung unterworfen wurde, wie die ursprüngliche Strontiumchloridlösung. Ich bekam hierdurch eine andere Mutterlauge ( $F_{II}$ ) und einen Niederschlag von Strontiumchlorid, der durch Auflösung und Fällung auf gewöhnliche Weise den Niederschlag B, 70.3 g Strontiumkarbonat, ergab. Ferner bekam ich durch Eindampfen u. s. w. von  $F_I$ , 1.8 g Strontiumkarbonat und von  $F_{II}$ , 1.7 g Strontiumkarbonat.

B gab bei Kalkprobe-a keine Reaktion.

B gab bei Kalkprobe-b sogleich eine kleine Unklarheit, durch Reiben einen deutlichen Niederschlag von lauter Nadeln.

B gab bei Kalkprobe-c eine beständige und deutliche Reaktion.

B enthielt also 0.1% Kalk.

Sowohl  $F_I$  wie  $F_{II}$  gab bei der Kalkprobe-a sogleich einen Niederschlag von lauter Nadeln.

Wie man sieht, ist die Ausbeute ganz vorzüglich, aber es scheint nicht möglich, auf diesem Wege ein kalkfreies Strontiumchlorid zu erreichen. Da zugleich die Methode viel umständlicher als die früher besprochenen Reinigungen des Nitrats durch Weingeist ist, habe ich keine weiteren Veränderungen versucht, um dieselbe zu verbessern.

e. Trennung von Strontium und Baryum durch das verschiedene Verhalten der Sulfate den Alkalikarbonaten gegenüber, und Behandlung von sauren, barythaltigen Strontiansalzlösungen mit kleinen Mengen von Schwefelsäure.

Während Calcium- und Strontiumsulfat durch Behandlung mit Alkalikarbonaten vollständig zu Karbonaten umgebildet werden, wird Baryumsulfat gar nicht oder doch nur äußerst gering bei einer solchen Behandlung beeinflusst. Dieses Verhältnis ist zu einer Trennungsmethode der obengenannten drei Stoffe benutzt worden zuerst von ROSE<sup>1</sup> und später von J. REINSCH.<sup>2</sup> Der letztgenannte Verfasser hat gar keine Versuche dafür, daß die Methode zu einer solchen Trennung benutzt werden kann, er führt nur an, und hat augenscheinlich auch nicht andere als ein paar Versuche mit reinen

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* (1855) **95**, 284.

<sup>2</sup> *Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer* (1870) **33**, 206; **34**, 11.

Sulfaten oder richtiger gesagt ungemischten Sulfaten angestellt, denn es sind Naturprodukte, die er anwendet. ROSE dagegen geht viel gründlicher zu Werke und hat durch WEBER mehrere Versuche ausführen lassen, die eine verhältnismäßig gute Trennung der oben genannten Sulfate ergaben. Dennoch geht ein und derselbe Fehler durch alle Versuche; er benutzt nämlich zu diesen Versuchen im voraus als Sulfate gefällte und danach abgewogene Mengen, und es ist merkwürdig, daß ihm nicht selbst das Mißliche hierin klar geworden ist, denn es tritt deutlich bei einer anderen Reihe von Versuchen hervor, die er ebenfalls in dieser Abhandlung<sup>1</sup> bespricht. Er hat vergebens versucht, eine Trennungsmethode des verschiedenen Verhaltens der Karbonate den Alkalisulfaten gegenüber zu begründen, aber es ist ihm nicht gelungen. Er benutzt zu diesen Versuchen abgewogene Mengen Baryumkarbonat (ein sehr fein pulverisiertes Witherit) und Calciumkarbonat, aber bekommt stets viel zu wenig Baryumsulfat, nur ein einziges Mal bekommt er zuviel, aber da hat er auch erst die zusammen gemischten Karbonate in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat gefällt und den reingewaschenen Niederschlag mit Kaliumsulfat behandelt. Übrigens werde ich nicht näher auf seine Versuche eingehen, sondern nur das Schlussergebn anführen, zu dem er kommt. Man kann Calcium- und Strontiumsulfat einerseits, von Baryumsulfat andererseits trennen, 1) durch Behandlung mit dem dreifachen Gewicht Calciumkarbonat bei gewöhnlicher Temperatur, Abgießen der Flüssigkeit und Wiederholung der Behandlung zu im ganzen 4 Malen im Laufe von 2 Tagen, 2) durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit dem gleichen Gewicht Kaliumsulfat und dem dreifachen Gewicht Kaliumkarbonat, und endlich 3) bei Behandlung, am besten in der Kälte, mit Ammoniumkarbonat. FRESSENIUS<sup>2</sup> hat später die Anwendung vorstehender Methoden in quantitativer Beziehung einer ziemlich eingehenden Untersuchung unterworfen und ist zu dem Resultate gekommen, daß sie ganz unbrauchbar sind, indem besonders bei vorhandenem Strontiumsulfat über die Hälfte des Baryumsulfats zu Karbonat umgebildet werden kann, während eine große Menge Baryumsulfat die Umbildung des Strontiumsulfats zu Karbonat hindert. Der Unterschied zwischen FRESSENIUS's und den ROSE'schen Versuchen liegt darin, daß FRESSENIUS bestimmte Mengen

<sup>1</sup> l. c. S. 293.

<sup>2</sup> *Zeitschr. anal. Chem.* (1890) 29, 20.



Karbonate abwägt, diese in Salzsäure löst und die Sulfate zusammen aus dieser Lösung fällt. Eine solche Sulfatmischung verhält sich den Alkalikarbonaten gegenüber ganz anders als eine Mischung der jedes für sich gefällten Sulfate, ein Verhältnis, auf das schon SCHWEITZER<sup>1</sup> aufmerksam gemacht hat.

In präparativer Beziehung haben BARTHE und FALIÈRES<sup>2</sup> versucht, Rose's Methoden anzuwenden und gefunden, daß besonders die Anwendung von Ammonium- oder Kaliumkarbonat allein brauchbare Resultate giebt. Sie benutzen die Behandlung in der Kälte mit Karbonatlösungen (1:10) unter häufigem Schütteln in ein paar Tagen, aber sie erreichen doch hierdurch keine vollständige Trennung; wieviel Strontiumsulfat bei dieser Behandlung nicht umgebildet wird und deswegen ungelöst bei der Behandlung mit Salzsäure bleibt, sieht man nicht deutlich aus ihren Angaben, aber sie sagen ausdrücklich, daß Spuren von Baryt mit in die salzsaure Lösung gehen. Um dieses abzuschneiden, setzen sie zu der Lösung 200 ccm 34%<sub>0</sub>-haltige Salzsäure auf jeden Liter Flüssigkeit und darauf ein paar Gramm Strontiumsulfat, welches barythaltig sein kann. Bei wiederholtem Schütteln in mehreren Stunden wird das Strontiumsulfat in Lösung gehen und eine entsprechende Menge Baryumsulfat fällen, nach der Filtrierung ist die Lösung dann barytfrei.

Ich habe die Anwendbarkeit der Rose'schen Methode durch viele Versuche untersucht, besonders habe ich Ammoniumkarbonatlösung benutzt, vorzugsweise unter Erwärmung auf dem Wasserbade, um die Umsetzung zu beschleunigen, aber beständig sind bedeutende Mengen Baryumsulfat zu Karbonat umgebildet, selbst wenn ich die Einwirkung zu einem Zeitpunkt abgebrochen habe, an dem das Strontiumsulfat noch weit entfernt war, vollständig zersetzt zu sein. Nach Waschung des Reaktionproduktes habe ich mit Säure behandelt, und die dadurch gewonnene Strontiansalzlösung habe ich von Baryt befreit durch wiederholte Fällung in saurer Lösung mit kleinen Mengen Schwefelsäure, also auf eine ganz ähnliche Weise wie BARTHE und FALIÈRES, aber es ist mir niemals bei einer einzelnen Fällung gelungen, wie diese und andere Verfasser angeben, allen Baryt ausgefällt zu bekommen.

<sup>1</sup> *From the Catalogue of the University of the State of Missouri* (1876) 1, 2. Ref. von FRESSENIUS l. c. S. 21.

<sup>2</sup> *Bull. Soc. Chim.* (1892) 7, 104.

## Versuch No. 14.

Hierzu wurden die Hauptmengen der Sulfate benutzt, die ich beim Versuch No. 3 (siehe S. 330) gewonnen hatte, dieselben bestanden also aus einer Mischung von Strontium- und Baryumsulfat, 100 g  $\text{SrCO}_{3(\text{A})}$  entsprechend, mit Ausnahme von 16 g Sulfat, die beim Versuch No. 3 als Proben entnommen waren, außerdem wurden circa  $\frac{1}{4}\%$  Kalk gefunden. Diese Sulfate wurden auf dem Wasserbade ein paar Stunden lang mit einem Liter einer Lösung, gebildet durch Digestion von einer 15%igen Kaliumkarbonatlösung mit einem Überschuss von Kaliumsulfat, erwärmt. Beim Stehenlassen setzte der Niederschlag sich ab, die Flüssigkeit wurde abgossen und ich wusch zweimal durch Dekantierung mit 1 l warmen Wasser, worauf der zurückgebliebene Niederschlag wieder ein paar Stunden mit  $\frac{1}{2}$  l obengenannter Lösung erwärmt und durch Dekantierung mit warmem Wasser kalifrei gewaschen wurde. Der rein gewaschene Niederschlag wurde im Kolben mit  $\frac{1}{2}$  l Wasser und einem kleinen Überschuss von Salzsäure behandelt, nach der Erwärmung filtriert und der Niederschlag säurefrei gewaschen und getrocknet ( $P_I$ , Gew. 1 g). Das Filtrat wurde bis zu einem Liter verdünnt, und hierzu setzte ich 200 ccm 34%ige Salzsäure samt 100 ccm verdünnte Schwefelsäure (9.5 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltend, während die in der Lösung befindliche Barytmenge circa 7.6 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsprach), worauf das Ganze unter häufigem Schütteln bis zum nächsten Tage stand. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, säurefrei gewaschen und getrocknet ( $P_{II}$ , Gew. 19.5 g), zum Filtrat setzte ich 20 ccm der oben genannten verdünnten Schwefelsäure und liefs unter häufigem Schütteln das Ganze bis zum nächsten Tage stehen. Ich bekam so einen Niederschlag ( $P_{III}$ , Gew. 3.7 g), und ein Filtrat, das auf gleiche Weise mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde. Dadurch bekam ich einen Niederschlag ( $P_{IV}$ , Gew. 1.7 g) und ein Filtrat, das mit 10 ccm Schwefelsäure ebenfalls einen Niederschlag ( $P_V$ , Gew. 1.7 g) gab und ein Filtrat. Dieses letzte wurde nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Trockenheit eingedampft, der Rest in Wasser gelöst und filtriert; hierdurch bekam ich einen Rest ( $P_{VI}$ , Gew. 2.0 g und eine Lösung Q, die zu Versuch No. 12 (siehe Seite 344) benutzt wurde, und dabei zeigte, daß sie barytfreies Strontiumchlorid enthielt, 48 g Strontiumkarbonat entsprechend.

Die Untersuchung der ausgefällten Niederschläge wurde teils quantitativ, teils qualitativ unternommen; im ersteren Falle wurden einige Gramm durch Schmelzen mit Soda zu Karbonat umgebildet, und das rein gewaschene Karbonat abgewogen und in einem kleinen Überschuss von titrierter Salzsäure gelöst, worauf ich auf gewöhnliche Weise mit Lakmus als Indicator mit Natron zurücktitrierte.

Die Methode ist nicht besonders genau, aber hier, wo ich nur die ungefähre Verteilung von Baryt und Strontium zu wissen wünschte, ist sie sehr brauchbar. Ich benutzte zu diesen und allen folgenden Titrierungen eine Salzsäure, welche in 100 ccm 2.107 g HCl enthielt. Bei der qualitativen Untersuchung, hier wie später, wurden ca. 1 g zu Karbonat durch Schmelzen mit Soda umgebildet, das ausgewaschene Karbonat in ein wenig Salpetersäure gelöst und die Lösung auf Wasserbad bis zur Trockenheit eingedampft, der Rest in Wasser gelöst und filtriert, worauf die klare Lösung entweder zu Barytprobe-*a* oder Barytprobe-*b* benutzt wurde.

P<sub>I</sub>: Bei Barytprobe-*b* bekam ich einen sehr großen Niederschlag und das Filtrat hiervon gab mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat nur einen höchst unbedeutenden Niederschlag, worin spektroskopisch Strontian nachgewiesen wurde. P<sub>I</sub> bestand also aus fast reinem Baryumsulfat.

P<sub>II</sub>: 2.141 g Karbonat verbrauchte 40.0 ccm Salzsäure, also wurden 81.7% BaCO<sub>3</sub> und 18.3% SrCO<sub>3</sub> gefunden; d. h. vom ursprünglichen Niederschlag 19.5 g Sulfat berechnet: 80.9% = 15.8 g BaSO<sub>4</sub> und 19.1% = 3.7 g SrSO<sub>4</sub>.

P<sub>III</sub>: 1.423 g Carbonat verbrauchte 29.8 ccm Salzsäure, also wurden 43.9% BaCO<sub>3</sub> und 56.1% SrCO<sub>3</sub> gefunden; d. h. vom ursprünglichen Niederschlag 3.7 g Sulfat berechnet: 42.7% = 1.6 g BaSO<sub>4</sub> und 57.3% = 2.1 g SrSO<sub>4</sub>.

P<sub>IV</sub>: Bei Barytprobe-*a* bekam ich gleich einen reichlichen Niederschlag. Bei Barytprobe-*b* ebenfalls.

P<sub>V</sub>: Bei Barytprobe-*a* bekam ich gleich einen kleinen Niederschlag.

Bei Barytprobe-*b* bekam ich gleich einen reichlichen Niederschlag.

P<sub>VI</sub>: Bei Barytprobe-*a* bekam ich keine Reaktion.

Bei Barytprobe-*b* bekam ich gleich eine deutliche, aber keine starke Reaktion.

Bei diesem Versuche verteilt die Strontian- und Barytmenge sich also in den verschiedenen Niederschlägen auf die Weise, wie umstehende Übersicht zeigt, und ich werde hieran nur ein paar Bemerkungen knüpfen. Obgleich ich eine gesättigte Lösung von Kaliumsulfat in einer 15%igen Kaliumkarbonatlösung benutzt habe, ist doch nicht ausreichend Sulfat vorhanden gewesen, um die Um-



bildung des Baryumsulfats zu Karbonat zu hindern; man muß also selbst unter solchen Verhältnissen die Dauer der Einwirkung begrenzen, aber in solchen Fällen kann man ebenso gut ein Alkali-karbonat allein benutzen, ohne Zusatz von Sulfat, aber auch hier müssen selbstverständlich die näheren Umstände beim Verlauf des Prozesses untersucht werden. Da Ammoniaksalze gewöhnlich leichter fortzuwaschen sind als Kalisalze, habe ich in allen folgenden Versuchen Ammoniumkarbonat benutzt und gewöhnlich die Behandlung auf Wasserbad vorgenommen. Die Übersicht zeigt weiter, daß es möglich ist, durch mehrere aufeinander folgende Fällungen mit kleinen Mengen Schwefelsäure in saurer Lösung die Strontiansalze von sogar bedeutenden Mengen Baryt zu befreien, ohne besonders großen Verlust von Strontian. Selbstverständlich muß man jedesmal mit mehr Schwefelsäure fällen, als der in der Lösung sich befindenden Barytmenge entspricht und nach und nach wie diese schwindet, verhältnismäßig mehr und mehr Schwefelsäure benutzen, aber die ganze gefällte Strontianmenge beträgt doch nur 10.5 g, während sich in der Lösung Strontian findet, 59.8 g Sulfat entsprechend; ich habe durch die Fällungen ca. 15% von der ganzen Strontianmenge verloren.

Tabelle V. Versuch No. 14.

Die Bezeichnung des Niederschlags	Das Gewicht des Nieder- schlages als Sulfat	Der Prozentinhalt von		Das Gewicht von		Bemerkungen
		BaSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>	
P <sub>I</sub>	1.0 g	—	—	1.0 g	—	Als BaSO <sub>4</sub> berechnet.  Der Rest des Baryts wird hierin als BaSO <sub>4</sub> gefunden. 10.5 gr. SrSO <sub>4</sub>
P <sub>II</sub>	19.5 g	80.9 %	19.1 %	15.8 g	3.7 g	
P <sub>III</sub>	3.7 g	42.7 %	57.3 %	1.6 g	2.1 g	
P <sub>IV</sub> + P <sub>V</sub> + P <sub>VI</sub>	5.4 g	—	—	0.7 g	4.7 g	
Q (48 g SrCO <sub>3</sub> )	59.8 g	—	—	—	59.8 g	
Im Ganzen . . . . .	89.4 g	—	—	19.1 g	70.3 g	
Bei Versuch No. 3 ent- nommen: A <sub>I</sub> + A <sub>II</sub> + A <sub>III</sub>	16.0 g	20.0 %	80.0 %	3.2 g	12.8 g	Das Verhältnis zwischen BaSO <sub>4</sub> und SrSO <sub>4</sub> wie in SrCO <sub>3</sub> (A).
Verlust . . . . .	5.6 g	—	—	—	5.6 g	
100 g SrCO <sub>3</sub> (A) enthält:	111.0 g	—	—	22.3 g	88.7 g	18.85 % BaCO <sub>3</sub> und 71.27 % SrCO <sub>3</sub> .

## Versuch No. 15.

Hierzu wurde die Hauptmenge der Sulfate benutzt, welche ich beim Versuch No. 2 (siehe S. 326) gewonnen hatte, dieselbe bestand also aus einer Mischung von Strontium- und Baryumsulfat, 100 g  $\text{SrCO}_{3(\text{A})}$  entsprechend mit Ausnahme von 17 g Sulfat, welches beim Versuch No. 2 als Proben genommen war, außerdem wurde ca.  $\frac{1}{10}\%$  Kalk gefunden.

Diese Sulfate werden auf dem Wasserbade 2 Stunden unter häufigem Schütteln mit 1 l 10%iger Ammoniumkarbonatlösung erwärmt, nach dem Stehenlassen wurde die Flüssigkeit abgegossen, und der Niederschlag zweimal durch Dekantierung mit 1 l warmem Wasser gewaschen. Der Rest wurde wieder zwei Stunden auf dem Wasserbade mit  $\frac{1}{2}$  l 10%iger Ammoniumkarbonatlösung erwärmt, wonach die Lösung abgegossen und der Niederschlag durch Dekantierung mit Wasser rein gewaschen wurde; der reingewaschene Niederschlag wurde mit einem kleinen Überschuss von Salpetersäure behandelt, nach Erwärmung wurde filtriert, wodurch ich einen Niederschlag erhielt, der säurefrei gewaschen und getrocknet wurde ( $P_1$ , Gewicht 40 g) und ein Filtrat (F). Da eine große Menge also nicht umgebildet war, erwartete ich, daß ich nur eine geringe Menge Baryt in der Lösung hätte, und versuchte, ob es nicht möglich wäre, dasselbe vollständig durch einen einzigen Zusatz von Schwefelsäure abzuscheiden, wenn ich eine einigermaßen reichliche Menge benutzte. Das Filtrat (F) wurde deswegen bis zu 1 l verdünnt und ich setzte dazu 75 ccm 66%ige Salpetersäure, samt 60 ccm der vorhin genannten verdünnten Schwefelsäure (enthielt also 5.7 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und ließ dasselbe unter häufigem Schütteln bis zum nächsten Tage stehen. Bei der Filtrierung bekam ich einen Niederschlag ( $P_{II}$ , Gewicht 9.5 g) und ein Filtrat, welches bis zur Trockenheit eingedampft wurde. Bei der Lösung des Restes in Wasser blieb ein kleiner Rest zurück, der nach Umbildung zu Chlorid bei Barytprobe-b eine deutliche Reaktion für Baryt gab. Die Lösung von Strontiumnitrat wurde deswegen nach Zusatz von 25 ccm konzentrierter Salpetersäure und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure aufs neue bis zur Trockenheit eingedampft und der Rest mit Wasser behandelt. Ich erhielt dadurch einen Niederschlag ( $P_{III}$ , Gewicht 0.8—0.9 g) und eine Lösung, die aufs neue nach Zusatz von 25 ccm konzentrierter Salpetersäure und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure eingedampft wurde. Der Ein-



dampfungsrest wurde mit Wasser behandelt, wodurch ich einen Niederschlag ( $P_{IV}$ , Gewicht 0.8—0.9 g) und eine Lösung bekam, mit der dieselbe Behandlung zum dritten und vierten Male wiederholt wurde. Ich bekam auf diese Weise die Niederschläge  $P_V$  und  $P_{VI}$ , samt eine Lösung (Q), welche nach Eindampfen bis zur Trockenheit 45 g barytfreies Strontiumnitrat hinterließ, das zum Versuch No. 8 (siehe S. 338) angewandt wurde.

Die qualitative Untersuchung der Niederschläge  $P_{III}$ — $P_{VI}$  wurde ganz wie bei den vorhergehenden Versuchen vorgenommen, aber die quantitative Untersuchung  $P_I$  und  $P_{II}$  wurde auf die Weise ausgeführt, daß eine abgewogene Menge in Chlorid verwandelt wurde, wonach Baryt und Strontium durch die von FRESSENIUS empfohlene Chromatmethode getrennt wurden, der Baryt gefällt und als Sulfat gewogen, während der Strontian als Differenz berechnet wurde.

$P_I$ : 0.6988 g gaben 0.3120 g  $BaSO_4$ , also 44.65%  $BaSO_4$ ,  $P_I$  enthielt deswegen 17.9 g  $BaSO_4$  und 22.1 g  $SrSO_4$ .

$P_{II}$ : 0.8553 g gaben 0.0820 g  $BaSO_4$ , also 9.59%  $BaSO_4$ ,  $P_{II}$  enthielt deswegen 0.9 g  $BaSO_4$  und 8.6 g  $SrSO_4$ .

$P_{III}$ : Bei Barytprobe-b bekam ich gleich einen reichlichen Niederschlag.

$P_{IV}$ : Bei Barytprobe-b bekam ich gleich einen deutlichen Niederschlag.

$P_V$ : Bei Barytprobe-b bekam ich nur eine schwache Reaktion.

$P_{VI}$ : Bei Barytprobe-b bekam ich keine Reaktion.

Dieser Versuch und die daran geknüpfte Übersicht zeigen, daß die Behandlung mit Ammoniumkarbonat nicht intensiv genug gewesen ist, indem eine große Menge Strontiumsulfat (22.1 g von 73.0 g  $SrSO_4$  oder ca. 30% von der ganzen vorhandenen Menge) nicht zu Karbonat umgebildet ist, und doch sind ziemlich bedeutende Menge Baryumsulfat zersetzt. Weiter sieht man, daß eine einzelne Fällung in saurer Flüssigkeit, selbst mit einer im Verhältnis zu dem vorhandenen Barytsalz sehr bedeutenden Menge Schwefelsäure, keine barytfreie Lösung giebt.

Tabelle VI. Versuch No. 15.

Die Bezeichnung des Niederschlags	Das Gewicht des Nieder- schlages als Sulfat	Der Prozentinhalt von		Das Gewicht von		Bemerkungen
		BaSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>	
P <sub>I</sub>	40.0 g	44.65 %	55.35 %	17.9 g	22.1 g	$\left. \begin{array}{l} \text{Der Rest des Baryts wird} \\ \text{hierin als BaSO}_4 \text{ gefunden.} \end{array} \right\} 50.9 \text{ g SrSO}_4$
P <sub>II</sub>	9.5 g	9.59 %	91.41 %	0.9 g	8.6 g	
P <sub>III</sub> + P <sub>IV</sub> + P <sub>V</sub> + P <sub>VI</sub>	3.4 g	—	—	0.1 g	3.3 g	
Q(45 g Sr[NO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> )	39.0 g	—	—	—	39.0 g	
Im ganzen . . . .	91.9 g	—	—	18.9 g	73.0 g	
Bei Versuch No. 2 ent- nommen: A <sub>I</sub> + A <sub>II</sub> . .	17.0 g	20.0 %	80.0 %	3.4 g	13.6 g	Das Verhältnis zwischen BaSO <sub>4</sub> und SrSO <sub>4</sub> wie in SrCO <sub>3</sub> (A).
Verlust . . . . .	2.1 g	—	—	—	2.1 g	
100 g SrCO <sub>3</sub> (A) enthält .	111.0 g	—	—	22.3 g	88.7 g	18.85 % BaCO <sub>3</sub> und 71.27 % SrCO <sub>3</sub> .

## Versuch No. 16.

Hierzu wurde die Hauptmenge der Sulfate benutzt, welche ich durch Versuch No. 4 (siehe S. 333) gewonnen hatte, diese bestand also aus einer Mischung von Strontium- und Baryumsulfat, zu 100 g  $\text{SrCO}_{3(\text{A})}$  entsprechend, mit Ausnahme von 19 g Sulfaten, welche als Proben bei Versuch No. 4 weggenommen waren, außerdem wurde 0.1—0.2% Kalk gefunden.

Diese Sulfate wurden ganz wie bei dem vorhergehenden Versuche mit 1 l Ammoniumkarbonatlösung, und danach, nach ein paar Dekantierungen mit Wasser, mit  $\frac{1}{2}$  l Ammoniumkarbonatlösung behandelt, aber während das Produkt bei dem vorhergehenden Versuche rein gewaschen wurde, dekantierte ich hier nur ein paar mal mit Wasser, wiederholte die Behandlung mit  $\frac{1}{2}$  l Ammoniumkarbonatlösung zum zweiten Male und, nach ein paar Dekantierungen mit Wasser zum dritten Male. Nach dieser Behandlung wurde der Niederschlag bei Dekantierung mit warmem Wasser rein gewaschen, und danach mit einem kleinen Überschuss von Salpetersäure ganz wie bei den vorhergehenden Versuchen behandelt; ich bekam auf diese Weise einen Niederschlag ( $P_1$ , Gewicht 18.3 g) und eine Lösung (F).

Da  $P_1$ , wie unten besprochen, den größten Teil des Baryts enthielt, versuchte ich, ob man nicht die in der Lösung anwesende geringe Menge Baryt abscheiden könnte, nicht wie in dem vorhergehenden Versuchen durch eine einzelne Fällung mit reichlicher Schwefelsäure, sondern durch zwei oder drei einigermaßen reichliche Zusätze von Schwefelsäure, zugleich fällte ich in einer stark sauren Flüssigkeit. Die Lösung wurde deswegen bis zu 1 l verdünnt, und hierzu setzte ich 150 ccm konz. Salpetersäure, samt 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (4.75 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltend) und ließ unter häufigem Schütteln das Ganze bis zum nächsten Tage stehen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, säurefrei gewaschen und getrocknet ( $P_{II}$ , Gewicht 8.2 g) und zum Filtrat setzte ich 20 ccm verdünnte Schwefelsäure etc. Hierdurch erhielt ich einen Niederschlag ( $P_{III}$ , Gewicht 3.5 g) und ein Filtrat, welches nach Zusatz von 20 ccm verdünnter Schwefelsäure einen Niederschlag ( $P_{IV}$ , Gewicht 3.5 g) und ein neues Filtrat gab. Dieses gab nach Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure ( $P_V$ , Gewicht 1.5 g), und endlich bekam ich durch Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure zu diesem Filtrat und Eindampfen bis zur Trockenheit eine Masse, die durch Behand-



lung mit Wasser einen Rest ( $P_{VI}$ , Gewicht 3.2 g) gab, während die Lösung (Q) durch Eindampfen bis zur Trockenheit 55 g barytfreies Strontiumnitrat gab, welches zu Versuch No. 11 (siehe S. 343) benutzt wurde.

Die Untersuchung der abgeschiedenen Niederschläge wurde ganz wie bei Versuch No. 14 vorgenommen.

$P_I$ : 1.723 g Karbonat verbrauchte 31.2 ccm Salzsäure, also wurden 91.3 %  $BaCO_3$  und 8.7 %  $SrCO_3$  gefunden; berechnet von dem ursprünglichen Niederschlage 18.3 g:  $90.9\% = 16.6$  g  $BaSO_4$  und  $9.1\% = 1.7$  g  $SrSO_4$ .

$P_{II}$ : 1.327 g Karbonat verbrauchte 29.9 ccm Salzsäure, also wurden 17.3 %  $BaCO_3$  und 82.7 %  $SrCO_3$  gefunden; berechnet von dem ursprünglichen Niederschlage 8.2 g:  $16.6\% = 1.4$  g  $BaSO_4$  und  $83.4\% = 6.8$  g  $SrSO_4$ .

$P_{III}$ : Bei Barytprobe-a bekam ich einen deutlichen Niederschlag.

Bei Barytprobe-b bekam ich sofort reichlichen Niederschlag.

$P_{IV}$ : Bei Barytprobe-a bekam ich keine Reaktion.

Bei Barytprobe-b bekam ich eine deutliche, aber schwache Reaktion.

$P_V$ : Bei Barytprobe-b bekam ich keine oder nur eine äußerst schwache Reaktion.

$P_{VI}$ : Verhielt sich wie  $P_V$ .

Dieser Versuch mit der daran geknüpften Übersicht zeigen, daß die Behandlung mit Ammoniumkarbonat in diesem Falle passend gewesen ist, indem der allergrößte Teil des Baryumsulfats umgebildet worden ist, und doch ist nur eine sehr geringe Menge Strontiumsulfat zugleich unzersetzt geblieben. Etwas Baryumkarbonat muß doch gebildet sein und selbstverständlich mehr als bei den vorhergehenden Versuchen, aller Baryt wird deswegen auch nicht bei dem ersten, verhältnismäßig reichlichen Zusatz von Schwefelsäure ausgefällt, ja wohl kaum bei dem anderen. Nach dem dritten Zusatz von Schwefelsäure muß die Lösung als barytfrei betrachtet werden, aber von der ganzen vorhandenen Strontianmenge, 65.7 g  $SrSO_4$  entsprechend, sind auch 13.3 g Sulfat oder 20.2 % gefällt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß bei Vorhandensein von einem Teil Baryumsulfat für je 4 Teile Strontiumsulfat (das Verhältnis, in dem Strontian und Baryt in  $SrCO_{3(A)}$  vorkommt), die Behandlung mit Ammoniumkarbonat ziemlich intensiv vorgenommen werden muß, um so gut als möglich alles Strontiumsulfat zu Karbonat umgebildet zu erhalten, aber dies beansprucht teils viel Ammoniumkarbonat, teils mehr Zeit und Arbeit als wünschenswert. Ich habe deswegen nach einem Wege gesucht, auf dem es mir möglich wäre, das Strontiansalz von der größten Menge Baryt vor der Fällung mit Schwefelsäure zu befreien, indem ich nach meiner

Meinung die Umbildung von Sulfat zu Karbonat dadurch erleichterte. Wie später besprochen werden soll (siehe S. 373), gelang es, wenn man zu einer wässerigen Lösung von Chloriden eine passende Menge Salzsäure setzt, ohne gleichzeitige Fällung von Strontiumchlorid eine so große Menge Baryumchlorid abzuscheiden, daß in der Lösung nur 2—3% Baryt zurückbleibt (berechnet als  $\text{BaCO}_3$  im Verhältnis zu 100 g käufliches Strontiumkarbonat) und dies ohne Bezug auf den ursprünglichen Inhalt von Baryt. In den folgenden Versuchen, zu denen ich  $\text{SrCO}_3(\text{B})$  als Ausgangspunkt benutzte, habe ich deswegen zuerst die Hauptmenge des Baryts als Chlorid gefällt, danach die Lösung mit Schwefelsäure gefällt und dann versucht, die rein gewaschenen Sulfate mit Ammoniumkarbonat zu trennen, aber ohne ein zufriedenstellendes Resultat.

Was die Fällung von sauren Strontiansalzlösungen mit kleinen Mengen Schwefelsäure betrifft, so zeigen die vorhergehenden Versuche, daß eine einzelne Fällung mit einer, im Verhältnis zu der vorhandenen Barytmasse, reichlichen Menge Schwefelsäure, keine barytfreie Lösung giebt (Versuch No. 15, S. 353); zugleich sieht man, daß diese ziemlich schnell erreicht werden kann, wenn man ein paarmal mit reichlicher Schwefelsäure fällt, aber daß dann gleichzeitig ein Teil Strontiumsulfat gefällt wird, wodurch die Ausbeute sich wesentlich verringert (Versuch No. 16). Bei den folgenden Versuchen habe ich deswegen vorgezogen, kleinere Mengen Schwefelsäure zu jeder Fällung zu gebrauchen, indem ich dadurch weniger Strontian verlor; selbstverständlich muß in solchen Fällen die Fällung mehrmals als bei Anwendung einer größeren Menge Schwefelsäure wiederholt werden, gewöhnlich habe ich doch, nach 3—4 Fällungen mit den in den folgenden Versuchen angeführten Schwefelsäuremengen, eine barytfreie Lösung bekommen.

Tabelle VII. Versuch No. 16.

Die Bezeichnung des Niederschlags	Das Gewicht des Nieder- schlages als Sulfat	Der Prozentinhalt von		Das Gewicht von		Bemerkungen
		BaSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>	
P <sub>I</sub>	18.3 g	90.9 %	9.1 %	16.6 g	1.7 g	$\left. \begin{array}{l} 13.3 \text{ g} \\ \text{SrSO}_4 \end{array} \right\}$ Der Rest des Baryts wird hierin als BaSO <sub>4</sub> gefunden. $\left. \begin{array}{l} 52.4 \text{ g} \\ \text{SrSO}_4 \end{array} \right\}$
P <sub>II</sub>	8.2 g	16.6 %	83.4 %	1.4 g	6.8 g	
P <sub>III</sub> + P <sub>IV</sub>	7.0 g	—	—	0.5 g	6.5 g	
P <sub>V</sub> + P <sub>VI</sub>	4.7 g	—	—	—	4.7 g	
Q(55 g Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	47.7 g	—	—	—	47.7 g	
Im ganzen . . . .	85.9 g	—	—	18.5 g	67.4 g	
Bei Versuch No. 4 ent- nommen: A <sub>I</sub> + A <sub>II</sub> + A <sub>III</sub>	19.0 g	20.0 %	80.0 %	3.8 g	15.2 g	Das Verhältnis zwischen BaSO <sub>4</sub> und SrSO <sub>4</sub> wie in SrCO <sub>3</sub> (A).
Verlust . . . .	6.1 g	—	—	—	6.1 g	
100 g SrCO <sub>3</sub> (A) enthält:	111.0 g	—	—	22.3 g	88.7 g	18.85 % BaCO <sub>3</sub> und 71.27 % SrCO <sub>3</sub> .



## Versuch No. 17.

95 g  $\text{SrCO}_3(\text{B})$  und 5 g Strontiumhydroxyd wurden auf gewöhnliche Weise in Salzsäure gelöst, die Lösung bis zu  $\frac{1}{2}$  l verdünnt und in der Kälte mit einer passenden Menge Salzsäure gefällt, ich bekam dadurch einen Niederschlag von Baryumchlorid ( $\text{P}_I$ , Gewicht 9 g) und eine Lösung, die in Wärme mit einer Mischung von  $\frac{1}{2}$  l Wasser und 70 g konz. Schwefelsäure gefällt wurde. Die reingewaschenen Sulfate wurden auf dem Wasserbade unter wiederholtem Schütteln mit 1 l 10%iger Ammoniumkarbonatlösung erwärmt und nach ein paar Dekantierungen mit warmem Wasser wurde die Behandlung mit  $\frac{1}{2}$  l Ammoniumkarbonatlösung wiederholt. Bei Dekantierung mit warmem Wasser wurde das Produkt rein gewaschen und danach mit einem kleinen Überschufs von Salzsäure behandelt, ich behielt dadurch einen Rest ( $\text{P}_{II}$ , Gewicht 1.8 g) zurück und eine Lösung, die bis zu 1 l verdünnt wurde, worauf 200 ccm 34%ige Salzsäure zugesetzt wurden. Danach bekam ich auf gewöhnliche Weise durch Zusatz von 20 ccm Schwefelsäure (1.9 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) den Niederschlag  $\text{P}_{III}$ , (Gewicht 3.2 g) und ein Filtrat; durch Zusatz von 10 ccm Schwefelsäure (0.95 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) den Niederschlag  $\text{P}_{IV}$  (Gewicht 1.7 g), und ein anderes Filtrat, welches nach Zusatz von 10 ccm Schwefelsäure einen Niederschlag  $\text{P}_V$  (Gewicht 1.7 g) und ein drittes Filtrat gab, welches durch Zusatz von 10 ccm Schwefelsäure den Niederschlag  $\text{P}_{VI}$  (Gewicht 1.7 g) ergab, ferner ein viertes Filtrat, welches bis zur Trockenheit eingedampft wurde. Der Eindampfungsrest wurde in Wasser gelöst, worauf das Filtrat zu Versuch No. 13 (siehe S. 345) benutzt wurde, und es zeigte sich dadurch, daß Strontian, 74 g  $\text{SrCO}_3$  oder ca. 92.1 g  $\text{SrSO}_4$  entsprechend, anwesend war.

Die Untersuchung des Niederschlages wurde wie bei den früheren Versuchen unternommen:

$\text{P}_I$ : Bei Barytprobe-b bekam ich einen grossen Niederschlag und im Filtrat wurde von Ammoniak- und Ammoniumkarbonat nur eine geringe Unklarheit hervorgebracht.

$\text{P}_{II}$ : Verhielt sich wesentlich wie  $\text{P}_I$ , doch erhielt ich mit Ammoniak und Ammoniumkarbonat einen kleinen Niederschlag.

$\text{P}_{III}$ : Bei Barytprobe-a bekam ich sogleich einen reichlichen Niederschlag

$\text{P}_{IV}$ : Bei Barytprobe-a bekam ich sogleich einen kleinen Niederschlag.

Bei Barytprobe-b bekam ich sogleich einen starken Niederschlag.

$\text{P}_V$ : Bei Barytprobe-a bekam ich keine Reaktion.

Bei Barytprobe-b bekam ich eine schwache, aber deutliche Reaktion.

$\text{P}_{VI}$ : Bei Barytprobe-b bekam ich nur eine undeutliche Reaktion.

Man sieht, daß ich bei diesen viermal wiederholten Fällungen mit einer geringen Menge Schwefelsäure aller Baryt ausgefällt habe, ohne wesentliche Verluste von Strontian zu erleiden, indem nur 7.2 g Strontiumsulfat von der ganzen vorhandenen Strontianmenge, die 99.3 g  $\text{SrSO}_4$  entspricht, also ca. 7.2%, gefällt sind. Weiter wird gesehen, daß bei einem so geringen Inhalt von Baryt die angewandte Behandlung mit Ammoniumkarbonat zu intensiv ist, nicht bloß wird alles Strontiumsulfat umgebildet, sondern auch eine große Menge des vorhandenen Baryumsulfats. Es könnte deswegen Grund vorhanden sein, zu prüfen, ob nicht die Behandlung mit Ammoniumkarbonatlösung in der Kälte, wie von BARTHE und FALIÈRES benutzt, bessere Resultate geben würde; mit diesem Ziel vor Augen wurde der folgende Versuch angestellt.

Tabelle VIII. Versuch No. 17.

Die Bezeichnung des Niederschlags	Das Gewicht des Nieder- schlages als Sulfat	Das Gewicht von		Bemerkungen
		$\text{BaSO}_4$	$\text{SrSO}_4$	
$P_I$ (9 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{aq}$ )	8.6 g	8.6 g	—	Werden als reine Baryt- salze berechnet.
$P_{II}$	1.8 g	1.8 g	—	
$P_{III} + P_{IV} + P_V + P_{VI}$	8.3 g	1.1 g	7.2 g	Der Rest des Baryts wird hierin als $\text{BaSO}_4$ gef.
Q (ca. 74 g $\text{SrCO}_3$ )	92.1 g	—	92.1 g	
Verlust . . . . .	4.0 g	—	4.0 g	
100 g $\text{SrCO}_3(B)$ ent- hält . . . . .	114.8 g	11.5 g	103.3 g	9.71% $\text{BaCO}_3$ u. 82.99% $\text{SrCO}_3$ .

## Versuch No. 18.

95 g  $\text{SrCO}_3(B)$  und 5 g Strontiumhydroxyd wurden ganz wie bei Versuch No. 17 behandelt; aus der Chloridlösung wurden mit Salzsäure 9.1 g Baryumchlorid abgeschieden, und im Filtrat wurde durch Schwefelsäure eine Mischung von Strontium und Baryumsulfat gefällt, welche rein gewaschen wurde. Diese Sulfate wurden erst mit 1 l 10%iger Ammoniumkarbonatlösung und danach, nach ein paar Dekantierungen mit Wasser mit einem halben Liter von

derselben Lösung behandelt; die Behandlung wurde bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen und dauerte sowohl das erste als auch das zweite Mal zwei Tage, in welcher Zeit der Kolbeninhalt häufig umgeschüttelt wurde. Nach Abgießen der Flüssigkeit wurde der Niederschlag durch Dekantierung mit warmem Wasser reingewaschen und danach mit einem kleinen Überschuss von Salzsäure behandelt. Ich bekam so einen bedeutenden Niederschlag ( $P_I$ , Gewicht 39 g) und eine Lösung, die dessenungeachtet doch weit entfernt war, barytfrei zu sein. Die Lösung wurde bis zu einem Liter verdünnt und ich setzte dazu 200 ccm 34%ige Salzsäure und bekam danach auf gewöhnliche Weise durch Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure den Niederschlag  $P_{II}$  (Gewicht 1.4 g), und ein Filtrat, das bei Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure den Niederschlag  $P_{III}$  (Gewicht 1.7 g) gab, und ein anderes Filtrat, das durch Zusatz von weiteren 10 ccm Schwefelsäure den Niederschlag  $P_{IV}$  (Gewicht 1.7 g) gab, samt ein drittes Filtrat, welches die Hauptmenge vom Strontian enthielt, aber nicht weiter verarbeitet wurde.

$P_{II}$  gab bei Barytprobe-a sofort einen reichlichen Niederschlag.

$P_{III}$  gab bei Barytprobe-a eine schwache, aber deutliche Reaktion, und bei Barytprobe-b sogleich einen reichlichen Niederschlag.

$P_{IV}$  gab bei Barytprobe-a keine Reaktion, aber bei Barytprobe-b eine schwache, aber deutliche Reaktion.

Ich habe diesen Versuch auf mehrere Weisen variiert, z. B. die Behandlung mit  $1\frac{1}{2}$  l Ammoniumkarbonatlösung auf einmal vorgenommen, oder ein Hinstellen in der Kälte von mehr als zwei Tagen benutzt, aber das Resultat ist stets dasselbe gewesen. Die Umbildung ist stets eine sehr unvollständige gewesen, in mehreren Versuchen doch bedeutend besser als in Versuch No. 18 und desto besser, je mehr Ammoniumkarbonat ich anwandte, aber in allen Fällen hat eine teilweise Umbildung des Baryumsulfats zugleich stattgefunden; die Methode erscheint mir deswegen nicht empfehlenswert, und ich finde keinen Grund, näher auf die einzelnen Versuche einzugehen.

Ich werde auch weiter nicht eine Anzahl Versuche anführen, in denen ich die Behandlung der Sulfate mit Ammoniumkarbonatlösung in der Wärme variierte. Ich will nur bemerken, dafs, wenn die Hauptmenge des Baryts durch Salzsäure als Chlorid gefällt ist, können die vom Filtrat gewonnenen Sulfate passend auf dem Wasserbade in 2 Stunden unter häufigem Schütteln mit  $1\frac{1}{4}$  l 10%iger Ammoniumkarbonatlösung erwärmt werden,



es werden nach Waschen und Lösung in Salzsäure nur 3—5 g Sulfat zurückbleiben, einen grossen Teil von Baryt enthaltend, und von der salzsauren Lösung kann der Rest des Baryts durch einen Zusatz von 20 ccm der vorhin genannten verdünnten Schwefelsäure und zwei bis vier darauf folgenden Zusätzen von 10 ccm Schwefelsäure wie gewöhnlich abgeschieden werden. Doch muß ich darauf aufmerksam machen, daß man, um sich mit so wenig Ammoniumkarbonat, wie hier angegeben und einer einzigen Behandlung begnügen zu können, den Kolben sehr fleißig schütteln muß, da auch dies Bedeutung zu haben scheint, und ich werde immer empfehlen, bevor man die Hauptportion in Salzsäure löst, eine kleine Probe zu nehmen und dieselbe zu lösen; bleibt dann mehr als eine Kleinigkeit ungelöst zurück, muß man die Hauptmasse aufs neue mit Ammoniumkarbonat behandeln, selbst auf die Gefahr hin, daß alles Baryumsulfat zersetzt wird. Die Trennung zwischen Strontium und Baryum, welche man bei Behandlung der Sulfate mit Alkalikarbonaten erhält, spielt im ganzen genommen nur eine geringe Rolle, die eigentliche Trennung wird durch wiederholten Zusatz von kleinen Mengen Schwefelsäure zu einer sauren Strontiansalzlösung vorgenommen, und diese kann ebenso leicht auf der ursprünglichen salzsauren Flüssigkeit, als auf der später gewonnenen Lösung vorgenommen werden. Da das Strontiansalz inzwischen bei der Fällung der Sulfate von der Hauptmenge des Kalkes befreit wird, glaube ich doch, daß man sich, sowohl was Arbeit und Ausbeute betrifft, am besten steht, diesen Umweg einzuschlagen, wenn man nur dafür sorgt, alles Strontiumsulfat in Karbonat verwandelt zu erhalten, selbst wenn auch die Hauptmenge des Baryts mitfolgt.

f. Trennung von Strontium und Baryum durch Wasserstoffsiliciumfluorid.

Die von BERZELIUS<sup>1</sup> eingeführte Methode, Strontium und Baryum durch Wasserstoffsiliciumfluorid zu trennen, haben BARTHE und FALIÉRES<sup>2</sup> präparativ anzuwenden versucht, aber sie sagen „il était condamné d'avance“, und keiner würde wohl diese Methode benutzen, wenn von einer Trennung gröfserer Mengen die Rede wäre, es sei denn, daß dieselbe besonders gute Resultate gäbe, aber dies ist

<sup>1</sup> *Kongl. Vetenskaps-Academiens Handlingar* (1823), S. 342 und BERZELIUS, *Jahresber.* (4. Jahrgang), S. 80.

<sup>2</sup> *Bull. Soc. Chim.* (1892) 7, 104.

nicht der Fall. Der Grund hierfür ist der, daß eine Barytsalzlösung selbst von einem einigermaßen reichlichen Überschuß an Wasserstoffsiliciumfluorid nicht vollständig gefällt wird, nicht einmal von einem Überschuß an Ammoniumsiliciumfluorid und dem darauf folgenden Zusatz von Wasserstoffsiliciumfluorid, erst ein reichlicher Zusatz von Weingeist macht die Fällung vollständig. Weiter werden Strontiansalze, auf ähnliche Weise behandelt, wohl nicht so leicht wie Barytsalze gefällt, aber ein gleichzeitiger Zusatz von Weingeist zu nur einigermaßen starken Lösungen scheiden bedeutende Mengen Strontiumsiliciumfluorid ab. Bereits hieraus kann man schließen, daß die Strontiansalze nur mit ziemlich großem Verlust von den Barytsalzen auf diesem Wege getrennt werden können, wenn es überhaupt möglich ist; ich habe deswegen außer diesen kleinen Versuchen mit ungemischten Strontian- und Barytsalzen nur einen einzelnen Versuch gemacht, der zeigte, daß man selbst mit einem Verlust von 11—12% der ganzen Strontianmenge, als Sulfat berechnet, nicht ein Strontiumsulfat gewinnen konnte, mit weniger als ca. 0.2% Baryt.

#### Versuch No. 19.

95 g  $\text{SrCO}_3(\text{A})$  und 5 g Strontiumhydroxyd werden auf gewöhnliche Weise in so wenig Salzsäure wie möglich gelöst, worauf die Lösung bis zu 1 l verdünnt wird. Hierzu setzte ich 1 l Ammoniumsiliciumfluoridlösung, auf folgende Weise bereitet: 750 g frisch dargestellte 13% ige Wasserstoffsiliciumfluoridlösung wurde schwach mit Ammoniak übersättigt und danach mit 50 g derselben Wasserstoffsiliciumfluoridlösung sauer gemacht, wonach von der abgeschiedenen Kieselsäure filtriert wird, und das Filtrat, welches ein wenig mehr als die zu 100 g Strontiumkarbonat entsprechende Menge Ammoniumsiliciumfluorid enthielt, bis zu 1 l verdünnt. Zu der Strontiansalzlösung wurde weiter  $\frac{1}{2}$  l 5% iger Wasserstoffsiliciumfluorid gesetzt, so daß die ganze Flüssigkeitsmenge  $2\frac{1}{2}$  l betrug,<sup>1</sup> und danach vorsichtig und unter beständigem Schütteln  $\frac{1}{2}$  l Weingeist, worauf das Ganze bis zum nächsten Tage stehen blieb. Ich filtrierte von dem Niederschlage (B) und vom Filtrate (F) fällte ich 1 l mit Schwefelsäure, das dadurch gewonnene Sulfat ( $\text{P}_1$ ) wog 26 g; im ganzen wurde also in der Lösung Strontian ca. 78 g Sulfat entsprechend, gefunden.

<sup>1</sup> FRESSENIUS (*Zeitschr. anal. Chem.* [1890] **29**, 160) empfiehlt das durch Erfahrung gefundene Verhältnis 200—250 ccm Flüssigkeit für jedes Gramm Strontian zu benutzen, wenn man mit  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$  Raumteil Alkohol fällt.

$P_1$  gab bei Barytprobe-*a* keine Reaktion.

$P_1$  gab bei Barytprobe-*b* nach Verlauf von weniger als einer Minute eine deutliche Reaktion.

Ich nehme deswegen an, daß  $P_1$  ca. 0.2% Baryt enthält. Den Niederschlag (B) wusch ich mit kaltem Wasser, teils durch Dekantierung, teils durch direktes Waschen auf dem Filter, aber es gelang mir nicht, alles Strontiumsiliciumfluorid zu lösen, obgleich ich das Waschen solange fortsetzte, daß bedeutende Mengen Bariumsiliciumfluorid zugleich fortgewaschen wurden. Das Waschwasser wurde mit Schwefelsäure gefällt und gab dadurch 25 g Sulfat, wovon ich ca. 5.2 g abzog als herrührend von ca. 200 ccm des Filtrats (F), welches von dem ziemlich voluminösen Niederschlag (B) zurückgehalten wurde, und man ersieht, daß durch die Waschung ca. 20 g Sulfat ( $P_{II}$ ) gelöst sind.

$P_{II}$  gab bei Barytprobe-*a* gleich einen reichlichen Niederschlag.

Der bei der Waschung mit Wasser zurückgebliebene Niederschlag  $P_{III}$  wurde bei 100° getrocknet und wog danach 10 g; berechnet man dieses wie  $BaSiF_6$ , so entspricht es ca. 8.4 g  $BaSO_4$ .

Ein paar Gramm von  $P_{III}$  werden mit Schwefelsäure wiederholte Male bis zur Trockenheit in einer Platinschale eingedampft, das gewonnene Sulfat zu Karbonat umgebildet und danach zu Nitrat und hiermit wird die Barytprobe-*b* auf gewöhnliche Weise angestellt. Ich bekam sogleich einen großen Niederschlag, aber in dem Filtrat des abgeschiedenen Baryumchromats konnten bedeutende Mengen von Strontian, sowohl durch Schwefelsäure als durch Ammoniak und Ammoniumkarbonat nachgewiesen werden.

Die Menge der verschiedenen Produkte ist also folgende:

I. Strontiumsulfat, enthaltend ca. 0.2 % Baryt	ca. 78.0 g Sulfat,
II. Mischung von Strontium- und Baryumsulfat	ca. 20.0 g „
III. „ „ „ „ „	ca. 8.4 g „
Verlust	ca. 4.6 g „

Summa ca. 111.0 g Sulfat,

entsprechend 100 g  $SrCO_{3(A)}$ .

Ich will nur hinzufügen, daß eine Methode, wie diese, welche eine bedeutende Menge Wasserstoffsiliciumfluorid verlangt, und nach Abscheidung des Baryts fordert, daß das Strontian als Sulfat (um Kieselsäure zu vermeiden) gefällt wird, vollständig barytfreies Strontiansalz geben müßte, wenn man daran denken sollte, dieselbe anzuwenden.



## g. Trennung von Strontium und Baryum durch Chromsäure.

Die so oft zur Trennung von Strontium und Baryum, sowohl in qualitativer als quantitativer Hinsicht benutzte Chromatmethode (siehe S. 311) ist zum präparativem Zwecke nicht anwendbar. BARTHE und FALIÉRES<sup>1</sup> haben die Fällung in essigsaurer Lösung „jusqu'à coloration fortement jaune et cessation de précipité“ versucht, aber haben auf diese Weise nicht allen Baryt gefällt. Ich vermute, worauf obenstehendes Citat hindeutet, daß sie nur einen kleinen Überschufs von Kaliumchromat zugesetzt haben, so daß die Flüssigkeit noch freie Essigsäure enthielt, und darin ist Baryumchromat nicht unlöslich, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man eine essigsaurer Lösung von reinem Barytsalz mit einem kleinen Überschufs von Kaliumchromat fällt. Es wird dann das Filtrat nach Stehenlassen mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure einen deutlichen Niederschlag geben. Anders dagegen, wenn man so viel Kaliumchromat zusetzt, daß alle Essigsäure gebunden wird, und die Flüssigkeit eine reichliche Menge Kaliumdichromat und möglicherweise Kaliumchromat enthält, in einer solchen Lösung ist Baryumchromat unlöslich, und das Filtrat wird deswegen beim Stehen mit ein wenig Schwefelsäure keinen Niederschlag geben; diese interessante Beobachtung verdankt man SCHWEITZER und FRESENIUS; der letztere wandte Ammoniumchromat statt Kaliumchromat an. Da es hier, geradeso wie bei Anwendung von Wasserstoffsiliciumfluorid gilt, allen Baryt abzuscheiden, wenn überhaupt die Rede davon sein soll, die Methode anzuwenden, habe ich versucht, dies durch Benutzung des letztbesprochenen Verhältnisses zu erreichen, aber auf Grund der Schwerlöslichkeit des Strontiumchromats, mußte ich auf nicht geringe Verluste von Strontian vorbereitet sein.

## Versuch No. 20.

95 g  $\text{SrCO}_3(\text{A})$  und 5 g Strontiumhydroxyd werden auf gewöhnliche Weise in so wenig Salpetersäure wie möglich gelöst, die Lösung bis zu 2 l verdünnt und ungefähr bis zum Kochen erwärmt. Hierzu setzte ich nach und nach unter gutem Schütteln eine warme Lösung von 20 g Kaliumacetat und 200 g Kaliumchromat in 1 l Wasser. Nach Stehenlassen bis zum nächsten Tage wurde filtriert, das Filtrat mit Natriumkarbonatlösung gefällt, das Karbonat in Salpetersäure gelöst und aufs neue mit Soda gefällt, gewaschen und getrocknet

<sup>1</sup> Bull. Soc. Chim. (1892) 7, 105.

(P<sub>I</sub>, Gewicht 8 g), der Chromatniederschlag wurde dagegen in 100 ccm 33%iger Salpetersäure gelöst und die Lösung bis zu 2 l verdünnt und erwärmt, worauf ich unter gutem Umschütteln eine warme Lösung von 100 g Kaliumacetat und 200 g Kaliumchromat in 1 l (die zugesetzte Salpetersäure beansprucht nur ein wenig über die Hälfte, um neutralisiert zu werden) hinzusetzte. Nach Stehenlassen bis zum nächsten Tage wurde filtriert, und das Filtrat gab bei Behandlung wie oben einen Niederschlag von Strontiumkarbonat (P<sub>III</sub>, Gewicht 5 g), während der Chromatniederschlag wieder in 100 ccm 33%iger Salpetersäure gelöst und auf dieselbe Weise wie erstes Mal gefällt wurde, doch filtrierte ich bereits nach 3 Stunden. Ich bekam so ein Filtrat, welches den Niederschlag P<sub>III</sub> (Gewicht 5 g) gab, und einen Niederschlag von Chromaten, der nach Lösung in Salpetersäure durch Fällung mit Schwefelsäure 89 g Sulfat (P<sub>IV</sub>) gab.

P<sub>I</sub>, P<sub>II</sub> und P<sub>III</sub> gaben alle bei Barytprobe-a keine Reaktion, bei Barytprobe-b bekam ich nur eine schwache Unklarheit.

$$\begin{array}{rcl} P_I + P_{II} + P_{III}: & \text{ca. 18 g SrCO}_3 = & \text{ca. 22.4 g SrSO}_4. \\ P_{IV}: & 89 \text{ g Sulfat} = & 89.0 \text{ g Sulfat.} \\ (P_I + P_{II} + P_{III}) + P_{IV} & = & 111.4 \text{ g Sulfat.} \end{array}$$

100 g SrCO<sub>3(A)</sub> enthielten Baryt, Strontian und Kalk zu 112.5 g Sulfat entsprechend. Der Baryt schien also immer so gut wie vollständig gefällt gewesen zu sein, aber die gleichzeitige Fällung von Strontiumchromat ist so groß gewesen, daß von der Anwendung der Methode in präparativem Sinne nicht die Rede sein kann.

#### b) Trennung von Strontium und Baryum durch die verschiedene Löslichkeit der Chloride in Salzsäure.

Sowohl Baryum- als Strontiumchlorid können von einer wässrigen Lösung durch Zusatz von Salzsäure ausgefällt werden, aber sie werden nicht gleich leicht gefällt. F. Muck<sup>1</sup> trennt Baryum- und Strontiumchlorid im Großen, indem er von einer kalten gesättigten Lösung durch Zusatz des doppelten Volumens Salzsäure (Sp. Gew. 1.1) das erste abscheidet. Selbstverständlich darf man keine absolute Trennung auf diese Weise erwarten, aber könnte man ohne Verlust von Strontian den größten Teil des Baryts abscheiden, so wäre bereits dadurch ohne große Mühe viel gewonnen. Um hierüber zur Klarheit zu kommen, wurden folgende Versuche ausgeführt.

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. (1883), S. 2324.

## Versuch No. 21.

190 g  $\text{SrCO}_{3(\text{A})}$  und 10 g Strontiumhydroxyd wurden auf gewöhnliche Weise in Salzsäure gelöst und zu der Lösung setzte ich, bis das Ganze 2 l betrug, Wasser und Salzsäure in einem solchen Mengenverhältnis, daß die Flüssigkeit selbst beim Abkühlen vollständig klar blieb.

Hierzu leitete ich, unter Abkühlung des Kolbens mit Wasser unter beständigem Umrühren mit einem Rührapparat gasförmige Chlorwasserstoffsäure, wodurch Baryumchlorid und später zugleich Strontiumchlorid gefällt wurden. Die Fällung wurde fraktioniert vorgenommen, indem die Zuleitung von Chlorwasserstoffsäure eingestellt wurde, wenn ein passender Niederschlag ausgefällt war, worauf filtriert wurde. Das Filtrat wurde gemessen, und es wurden 50 ccm herausgenommen, um den Säuregrad zu bestimmen, der übrige Teil des Filtrats wurde in den reingewaschenen Kolben zurückgegossen und durch erneute Zuleitung von Chlorwasserstoffsäure gefällt, zuletzt setzte ich durch einen Scheidetrichter 500 ccm Äther unter beständigem Umrühren zu der salzsauren Flüssigkeit, und leitete endlich vor der letzten Filtrierung aufs neue Chlorwasserstoffsäure hinzu. Der Niederschlag der Chloride, welcher auf dem Trichter mit durchlöcherter Filtrierplatte abfiltriert war, wurde erst ein paarmal mit 30%iger Salzsäure und danach sorgfältig vor der Luftpumpe mit einer Mischung von 4 Raumteilen 30% haltiger Salzsäure und 1 Raumteil Äther, gewaschen. Nach einer so vollständigen Absaugung als möglich wurde der Niederschlag im Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak und, nach Filtrierung, mit Ammoniumkarbonat gefällt, die Karbonate wurden ein paarmal mit warmen Wasser dekantiert, danach auf dem Wasserbade mit Ammoniumkarbonatlösung aufs neue erwärmt und endlich mit warmem Wasser reingewaschen.

Auf diese Weise wurden gewonnen:

$P_I$ (Gewicht 30.0 g Karbonat), danach wurde die Flüssigkeitsprobe $V_I$ genommen.									
$P_{II}$	(	"	36.0 g	"	)	"	"	"	$V_{II}$ "
$P_{III}$	(	"	78.0 g	"	)	"	"	"	$V_{III}$ "
$P_{IV}$	(	"	20.0 g	"	)	"	"	"	$V_{IV}$ "

Das salzsaure, ätherische Filtrat des letzten Niederschlages ( $P_{IV}$ ) wurde bis zur Trockenheit eingedampft, der Rest in Karbonat ( $P_V$ , Gewicht 2.7 g) verwandelt und endlich wurden alle verschiedenen



salzsauren Flüssigkeiten, die ich zur Waschung der Chloride benutzt hatte, bis zur Trockenheit eingedampft, und der Rest zu Karbonat umgebildet ( $P_{VI}$ , Gewicht 14 g). Bei allen hier genannten Gewichtsmengen habe ich darauf Rücksicht genommen, daß ich nach jeder Fällung 50 ccm Flüssigkeit als Probe genommen habe; da ich jedesmal das Volumen des ganzen Filtrats maß, konnte ich daraus die Menge des Karbonats berechnen, die zu der beim Versuche gefundenen addiert werden sollte, um das Gewicht zu erhalten, welches der ganzen in Arbeit genommenen Strontianmenge entsprach; es sind dies korrigierte Gewichtsmengen, welche oben angegeben sind.

Der Niederschlag  $P_I—P_{IV}$  zeigte sich bei den gewöhnlichen Kalkproben als 0.05—0.2 % Kalk enthaltend. Sie werden auf gewöhnliche Weise durch Titrierung mit der vorher genannten Salzsäure analysiert, indem der obengenannte Inhalt von Kalk hierbei keine Rolle spielt (für 1 g abgewogenes Karbonat beansprucht das Strontiumkarbonat mit einem Inhalte von  $\frac{1}{10}$  % Kalk ca. 0.01 ccm mehr Salzsäure als reines Strontiumkarbonat).  $P_V$  habe ich auf dieselbe Weise analysiert, indem ich dasselbe als nur aus Calcium- und Strontiumkarbonat bestehend, betrachtete, es enthält nämlich weniger als 0.05 % Baryt.

$P_I$  1.9122 g verbrauchte 33.73 ccm Salzsäure, also 99.1 %  $BaCO_3$  und 0.9 %  $SrCO_3$ ; d. h. auf 30 g: 29.7 g  $BaCO_3$  und 0.3 g  $SrCO_3$ .

Bei Barytprobe-*b* bekam ich gleich einen sehr reichlichen Niederschlag und das Filtrat desselben gab mit Ammoniumkarbonat nur einen höchst unbedeutenden Niederschlag von Strontiumkarbonat.

$P_{II}$ : 1.6358 g verbrauchte 37.6 ccm Salzsäure, also 9.7 %  $BaCO_3$  und 90.3 %  $SrCO_3$ ; d. h. auf 36 g: 3.5 g  $BaCO_3$  und 32.5 g  $SrCO_3$ .

$P_{III}$ : 1.4877 g verbrauchte 34.6 ccm Salzsäure, also 5.2 %  $BaCO_3$  und 94.8 %  $SrCO_3$ ; d. h. auf 78 g: 4.1 g  $BaCO_3$  und 73.9 g  $SrCO_3$ .

$P_{IV}$ : 1.4578 g verbrauchte 34.34 ccm Salzsäure, also 0.2 %  $BaCO_3$  und 99.8 %  $SrCO_3$ ; d. h. auf 20 g: weniger als 0.1 g  $BaCO_3$  und 19.9 g  $SrCO_3$ .

Barytprobe-*a* gab keine Reaktion.

Barytprobe-*b* gab gleich deutliche Reaktion.

$P_V$ : Barytprobe-*b* gab keine Reaktion.

0.7284 g verbrauchten 23.27 ccm Salzsäure, also 24.4 %  $SrCO_3$  und 75.6 %  $CaCO_3$ ; d. h. auf 2.7 g: 0.7 g  $SrCO_3$  und 2.0 g  $CaCO_3$ .

Die entnommenen Proben  $V_I—V_{IV}$  wurden alle auf die unter  $V_I$  angegebene Weise untersucht:

$V_I$ : Die entnommenen 50 ccm wurden mit Wasser bis zu 250 ccm verdünnt, davon nahm ich 25 ccm und verdünnte diese bis zu 250 ccm, endlich nahm ich davon 25 ccm (also von der ursprünglichen Flüssigkeit  $\frac{1}{2}$  ccm) und

titrierte mit einer Natronlösung, welche im Verhältnis zu oben genannter Salzsäure bestimmt war. Ich gebrauchte Natronlösung, 4.46 ccm Salzsäure = 0.094 g HCl entsprechend. Der Säuregrad wurde berechnet, als ob es  $\frac{1}{2}$  ccm Salzsäure wäre, welche 0.094 g HCl enthielt, die Lösung enthielt da ca. 17.3% HCl.

V<sub>II</sub>:  $\frac{1}{2}$  ccm verbrauchte Natronlösung, 5.7 ccm Salzsäure = 0.1201 g HCl, also ca. 21.7% HCl entsprechend.

V<sub>III</sub>:  $\frac{1}{2}$  ccm verbrauchte Natronlösung, 8.08 ccm Salzsäure = 0.1702 g HCl, also ca. 29.6% HCl entsprechend.

V<sub>IV</sub>:  $\frac{1}{2}$  ccm verbrauchte Natronlösung, 9.75 ccm Salzsäure = 0.2054 g HCl, wird auch hier, trotz Inhalt von Äther, die Lösung als reine Salzsäure genommen, entspricht dieses ca. 35% HCl.

Man sieht hieraus, daß es nicht möglich ist, allen Baryt abzuscheiden, bevor zugleich ungefähr aller Strontian gefällt ist; zwar nimmt die Barytmenge stets in den Niederschlägen P<sub>II</sub>, P<sub>III</sub> und P<sub>IV</sub> ab, aber eine Methode läßt sich nicht darauf bauen. Dagegen muß man ein anderes Verhältnis beachten, und zwar dies, daß P<sub>I</sub> ausschließlich aus Baryumchlorid besteht, man kann also durch einen passenden Salzsäurezusatz einen Teil Baryumchlorid fällen, ohne Verlust von Strontiumchlorid. Bei diesen Versuchen sind 29.7 g von 37.7 g oder 78.8% vom ganzen gefällt, stets als Karbonat gerechnet; deutlicher kann es vielleicht so ausgedrückt werden, daß das käufliche Strontiumkarbonat, welches ich als Ausgangsprodukt benutzte, vor der Fällung mit Salzsäure 18.85% BaCO<sub>3</sub> enthielt, nach der Fällung sind nur 3.85% BaCO<sub>3</sub> zurück, stets im Verhältnis zum Ausgangsprodukt gerechnet. Nach dieser Fällung enthielt die Flüssigkeit ca. 17.3% Salzsäure. Es wäre ja möglich, daß ein besseres Resultat erzielt werden könnte, wenn man eine etwas stärkere Säure gebrauchte; darüber werden die folgenden Versuche Aufschluß geben.

Tabelle IX. Versuch No. 21.

Die Bezeichnung des Niederschlags	Das Gewicht des Nieder- schlages als Karbonat	Der Prozentinhalt von			Das Gewicht von			Der Säure- inhalt nach Abscheidung des Nieder- schlages
		CaCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>	
P <sub>I</sub>	30.0 g	—	0.9 %	99.1 %	—	0.3 g	29.7 g	17.3 % HCl
P <sub>II</sub>	36.0 g	—	90.3 %	9.7 %	—	32.5 g	3.5 g	21.7 % HCl
P <sub>III</sub>	78.0 g	—	94.8 %	5.2 %	—	73.9 g	4.1 g	29.6 % HCl
P <sub>IV</sub>	20.0 g	—	99.8 %	0.2 %	—	19.9 g	0.1 g	35.0 % HCl
P <sub>V</sub>	2.7 g	75.6 %	24.4 %	—	2.0 g	0.7 g	—	—
P <sub>VI</sub> + Verlust (14 g + 1.8 g)	15.8 g	—	—	—	0.3 g	15.2 g	0.3 g	—
200 g SrCO <sub>3</sub> (A) enthält	182.5 g				2.3 g	142.5 g	37.7 g	



## Versuch No. 22.

95 g  $\text{SrCO}_{3(\text{B})}$  und 5 g Strontiumhydroxyd werden auf gewöhnliche Weise in so wenig Salzsäure wie möglich gelöst und die Lösung bis zu  $\frac{1}{2}$  l verdünnt; hierzu setzte ich, anfangs in größeren Partien, später nach und nach unter beständigem Schütteln und wiederholter Abkühlung mit kaltem Wasser 750 ccm 30%iger Salzsäure. Nachdem die Masse einige Zeit in kaltem Wasser gestanden hatte, wurde die obenstehende Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag auf einen Trichter mit durchlöcherter Filtrierplatte gebracht, erst ein paar Mal vor der Luftpumpe mit 30%iger Salzsäure und danach mit Äther-Weingeist säurefrei gewaschen. Der Niederschlag wog 9 g ( $\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) zu 7.3 g  $\text{BaCO}_3$  entsprechend, und enthielt keinen, oder nur äußerst wenigen Strontian. In 100 g  $\text{SrCO}_{3(\text{B})}$  wurden 9.71 g  $\text{BaCO}_3$  gefunden, es ist also nur Baryumchlorid zurück geblieben, zu ca. 2.4 g  $\text{BaCO}_3$  entsprechend. Den Säuregrad der Lösung berechnete ich, als wenn ich mit Salzsäure und Wasser und nicht mit einer wässrigen Lösung zu thun hatte:

$\frac{1}{2}$ l Wasser . . . . .	500 g	
750 ccm 30%ige Salzsäure . . . . .	862.5 g	
	1362.5 g	enthaltend 258.75 g HCl,
also ca. 19% HCl.		

## Versuch No. 23.

95 g  $\text{SrCO}_{3(\text{B})}$  und 5 g Strontiumhydroxyd werden vollständig, wie bei vorigem Versuch behandelt, nur benutzte ich zur Fällung 800 ccm 30%ige Salzsäure. Durch diesen Zusatz entstand, wie bei Versuch No. 22 der Niederschlag von Baryumchlorid auf die charakteristische Weise wie ein schweres Pulver, welches sich leicht an den Boden setzte. Beim Stehen in kaltem Wasser entstand zugleich ein kleiner nadelförmiger Niederschlag, der für das Strontiumchlorid charakteristische Aussehen hatte, derselbe verschwand indessen vollständig, wenn ich die Flüssigkeit bis zur gewöhnlichen Temperatur erwärmte und den Kolben schüttelte; ich stand offenbar hier bei der Grenze, die ich suchte. Nach Filtrierung, Waschung und Trocknung wog der Niederschlag 9.1 g, 7.35 g  $\text{BaCO}_3$  entsprechend, er zeigte sich so gut wie strontianfrei. Der Säuregrad der Flüssigkeit war, wie oben berechnet, ca. 19.4%.

## Versuch No. 24.

95 g  $\text{SrCO}_{3(\text{B})}$  und 5 g Strontiumhydroxyd wurden wie in den beiden vorhergehenden Versuchen behandelt, nur wurden 850 ccm 30%ige Salzsäure benutzt. Ich erhielt dadurch nicht nur den pulverförmigen Niederschlag von Baryumchlorid, sondern auch eine große Menge Nadeln, die sich nicht durch Schütteln mit der Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur lösten. Der Niederschlag wog 29.5 g und enthielt eine große Menge Strontiumchlorid. Der Säuregrad der Flüssigkeit, wie oben berechnet, war 19.8%.

Wie man aus diesen kleinen Versuchen ersieht, ist es möglich, so viel Baryt auszufällen, daß in der Lösung nur Chlorid gefunden wird, 2—3 g Karbonat entsprechend, wenn man von 100 g Karbonat ausgeht.

Natürlicherweise gelten die oben angeführten Zahlen nur für die Verdünnungsgrade, welche hier benutzt sind, ich habe andere Versuche angestellt, bei denen ich ebenfalls von 100 g Karbonat ausging, zu Chlorid umbildete und in  $\frac{1}{2}$  l Flüssigkeit löste, aber wo ich mit 39%iger Salzsäure gefällt habe. Selbstverständlich werde ich dort eine geringere Menge Salzsäure zur Fällung benutzen, ich bekomme deswegen eine geringere Flüssigkeitsmasse und eine mehr konz. Salzlösung, die Flüssigkeit braucht deswegen nicht über 19% Salzsäure zu enthalten, bevor das Strontiumchlorid beginnt sich abzuscheiden, aber auf der anderen Seite scheidet das Baryumchlorid sich auch leichter ab. Ferner habe ich 100 g  $\text{SrCO}_{3(\text{A})}$  benutzt, die ungefähr doppelt so viel Baryt enthielten, wie 100 g  $\text{SrCO}_{3(\text{B})}$ ; auch hier gelang es, so viel Baryumchlorid zu fällen, daß in der Lösung nur Chlorid gefunden wird, 2—3 g Baryumkarbonat entsprechend. Der Versuch ist leicht auszuführen, die Grenze ist äusserst scharf und leicht zu treffen, wenn man auf folgende Weise vorgeht: Zur Lösung der Chloriden (ca.  $\frac{1}{2}$  l auf 100 g Karbonat) setzt man konz. Salzsäure, erst in größeren Mengen, bis ein Niederschlag hervorzukommen beginnt, und danach, unter wiederholter Abkühlung mit kaltem Wasser, in geringeren, z. B. durch lebhaftes Zutropfeln von einem Scheidetrichter, indem man während des Zutropfeln den Kolben stets schüttelt. Man stellt das Zutropfeln von Salzsäure ein, wenn nach Abkühlung mit kaltem Wasser nadelförmige Krystalle sich abzuscheiden beginnen, ein Zeitpunkt, den man, ohne Übung zu haben, leicht entdecken kann,

danach wärmt man unter Umschütteln auf kochendem Wasserbad einen Augenblick, bis die nadelförmigen Krystalle verschwunden sind. Nach Hinstellen von ganz kurzer Zeit setzt das Baryumchlorid sich am Boden an und die Flüssigkeit kann, ohne Weiteres davon abgegossen werden. Wie früher besprochen (siehe S. 328), kann die Fällung des Strontians und des Restes von Baryt durch Schwefelsäure direkt in dieser ziemlich stark salzsauren Flüssigkeit ohne wesentlichen Verlust von Strontian vorgenommen werden, wogegen die allergrößte Menge Kalk in der Lösung verbleibt.

#### i. Andere Methoden.

Man wird beim Durchlesen der vorausgegangenen Abschnitte bald entdecken, daß die Methoden, welche zur Trennung von Strontian und Kalk benutzt werden, im großen und ganzen einen anderen Charakter haben als die zur Trennung von Strontian und Baryt benutzten. Die erstgenannten gründen sich nämlich auf einer Fällung des einen oder anderen Strontiansalzes, wodurch das entsprechende Kalksalz, die Unreinigkeit gelöst bleiben sollte, während die letztgenannten gewöhnlich darauf ausgehen, die Unreinigkeit, den Baryt, als ein oder anderes Salz zu fällen, während das entsprechende Strontiansalz gelöst bleiben sollte. Selbstverständlich ist die erste Art der präparativen Methoden der letzten vorzuziehen, aber Trennungsmethoden dieser Art fehlen ganz für Strontian und Baryt. Es giebt nämlich sehr wenig Barytsalze, welche leichter löslich sind als die entsprechenden Strontiansalze, und dies ist ja gerade das, worauf das ganze ankommt. Man könnte an die oxalsauren Salze denken, und ich habe auch versucht, dieselben zu benutzen, aber der Unterschied der Löslichkeit ist so gering, daß man Baryt und Strontian gar nicht auf diesem Wege trennen kann. Ähnliche Bedingungen bieten die Hydroxyde dar, und ich habe deswegen versucht, ob es nicht möglich wäre, von einigermaßen verdünnten, barythaltigen Strontiansalzlösungen mit Natron barytfreies Strontiumhydroxyd zu fällen, aber es ist mir nicht gelungen. Ich werde nicht näher auf diese vollständig unbrauchbaren Methoden und die Versuche einzugehen, die ich diesbezüglich angestellt habe, doch meinte ich, dieselben der Vollständigkeit halber anführen zu müssen.



## C. Schluss.

Aus der vorliegenden Arbeit ersieht man, wie schwierig die Strontiansalze sich von Kalk- und Barytsalzen trennen lassen und es ist recht charakteristisch, daß sich bei dieser Trennung eine bestimmte Regel geltend macht, eine Regel, die kurz so ausgedrückt werden kann, daß entsprechende, isomorphe Salze von nahverwandten Stoffen sich schwieriger trennen lassen, als entsprechende Salze, welche nicht isomorph sind. Diese Regel ist wohl ganz selbstverständlich, aber sie ist nicht immer bei präparativen Arbeiten beachtet worden; ich werde deswegen ein paar Beispiele aus der vorliegenden Arbeit anzuführen. Was die Chloride von Calcium, Strontium und Baryum betrifft, ist es mir nicht möglich gewesen, Calciumchlorid vollständig von Strontiumchlorid zu trennen, obgleich jedes derselben in reinem Zustand sich vollständig verschieden dem Trennungsmittel, der konz. Salzsäure gegenüber, verhält. Anders dagegen mit Strontium- und Baryumchlorid, die mit einem Gradunterschied sich konz. Salzsäure gegenüber, vollständig gleich verhalten, indem beide gefällt werden, aber nicht isomorph sind, und im ganzen hat jedes sein charakteristisches Aussehen; sie können mit konz. Salzsäure getrennt werden, selbstverständlich nicht vollständig, aber die Hauptmenge des Baryumchlorids, das doch als untergeordneter Bestandteil zugegen ist, kann gefällt werden, ohne das geringste Strontiumchlorid mit herabzuziehen. Was die Nitrate der drei hier besprochenen Metalle betrifft, wird keiner daran denken, Strontium- und Baryumnitrat zu trennen, dazu gleichen dieselben einander zu sehr; dagegen wird es verhältnismäßig leicht, diese von Calciumnitrat zu trennen, aber das letztere hat auch eine andere Krystallform und im ganzen einen von den andern ganz verschiedenen Charakter. Die Sulfate von Calcium, Strontium und Baryum sind isomorph und obgleich zwischen den verschiedenen Gliedern ein ganz bedeutender Gradunterschied in der Löslichkeit ist (z. B. in verdünnter Salzsäure) oder in der Widerstandsfähigkeit, den Alkalikarbonaten gegenüber, ist es doch ganz unmöglich, dieselben zu trennen, wenn sie zusammen und nicht jedes für sich ausgefällt sind.

Ich werde endlich zum Schluss die Methode anführen, welche ich nach den, aus dem Vorangegangenen gewonnenen Erfahrungen zur Darstellung reiner Strontiansalze für die beste ansehe, indem ich stets von 100 g käuflichem Strontiumkarbonat ausgehe.

95 g Karbonat werden in so wenig Salzsäure wie möglich gelöst, die Lösung bis zu 400 ccm verdünnt und nach Erwärmung,

um die Kohlensäure auszutreiben, ohne vorhergehende Filtrierung 5 g Strontiumhydroxid in fester Form zugesetzt, worauf das ganze eine Stunde auf dem Wasserbade unter wiederholtem Schütteln des Kolbens erwärmt wird. Darnach wird filtriert, zum Filtrat 5 bis 10 ccm Chlorwasser zugesetzt, und das ganze wieder eine halbe Stunde erwärmt. Hiernach wird von dem möglicherweise abgeschiedenem Niederschlag filtriert und das Filtrat, welches stark alkalisch reagieren soll, schwach mit Salzsäure übersättigt und in einem Kolben von 2 l bis zu ca.  $\frac{1}{2}$  l verdünnt. Hierzu wird, unter wiederholter Abkühlung mit kaltem Wasser, konzentrierte Salzsäure, erst in größeren Portionen und später durch lebhaftes Zutropfen aus einem Scheidetrichter, stets unter gutem Umschütteln gesetzt. Man hält mit dem Zusetzen von Salzsäure ein, wenn bei der Abkühlung nadel-förmige Krystalle hervorzukommen beginnen, darauf wird der Kolben einen Augenblick unter Schütteln über einem kochenden Wasserbad erwärmt, bis die nadelförmigen Krystalle verschwunden sind. Nach kurzer Zeit kann die klare Flüssigkeit in einen anderen 2 l Kolben gegossen werden, der Niederschlag des Baryumchlorids wird auf ein Filter gebracht, der Kolben und der Niederschlag ein paar Male mit 25—30% iger Salzsäure gewaschen und die Waschsäure der Hauptlösung<sup>1</sup> zugesetzt. Diese wird erwärmt und mit einer Mischung von 70 g konzentrierter Schwefelsäure und  $\frac{1}{2}$  l Wasser gefällt, nach der Fällung ein paar Stunden auf dem Wasserbade unter wiederholtem Schütteln erwärmt, damit der Niederschlag seine voluminöse Form verlieren und sich sammeln kann. Nach Stehenlassen bis zum nächsten Tage werden die Sulfate durch Dekantierung mit warmem Wasser säurefrei gewaschen und danach 2 Stunden auf dem Wasserbade mit  $1\frac{1}{4}$  l 10% iger Ammoniumkarbonatlösung unter häufigem Schütteln des Kolbens erwärmt. Das hierdurch gebildete Produkt wird durch Dekantierung mit warmem Wasser von Ammoniumsulfat befreit, eine herausgenommene kleine Probe soll dann bei Lösung in Salpetersäure nur eine Kleinigkeit ungelösten Sulfats hinterlassen, im entgegengesetzten Falle wird der Niederschlag aufs neue mit  $\frac{1}{2}$  l 10% iger Ammoniumkarbonatlösung u. s. w., wie oben, behandelt. Der reingewaschene Niederschlag wird mit einem kleinen Überschuss von verdünnter Salpetersäure behandelt, worauf man, nach Erwärmung auf dem Wasserbade, filtriert. Das Filtrat wird

<sup>1</sup> Aus dem Baryumchlorid wird leicht reines Baryumchlorid durch Lösung in Wasser, Filtrierung und Fällung des Filtrats mit Salzsäure gewonnen.

bis zu 1 l verdünnt und hierzu werden 100 ccm 66 % ige Salpetersäure, und nach und nach unter Umschütteln 20 ccm verdünnte Schwefelsäure gesetzt (dieselbe soll Schwefelsäure, ca. 2 g SrO entsprechend, enthalten). Nach Stehenlassen bis zum nächsten Tage unter wiederholtem Schütteln wird von dem abgeschiedenen Niederschlag filtriert und zum Filtrat 10 ccm von der obengenannten Schwefelsäure gesetzt. Unter häufigem Umschütteln steht das ganze bis zum nächsten Tage, worauf filtriert und zum Filtrat wieder 10 ccm verdünnte Schwefelsäure gesetzt werden, u. s. w. bis das zuletzt gefällte Sulfat sich fast oder absolut barytfrei zeigt, die Lösung wird dann ebenfalls von Baryt befreit sein und kann bis zur Trockenheit eingedampft werden; gewöhnlich ist ein Zusatz von 20 ccm Schwefelsäure und 3 oder höchsten 4 Zusätzen von 10 ccm Schwefelsäure ausreichend, um eine barytfreie Lösung<sup>1</sup> zu bekommen. Der Eindampfungsrest wird in Wasser gelöst und die Lösung filtriert, das Filtrat in einer großen Porzellanschale unter Umrühren zu einer breiartigen Masse eingedampft, und hierzu 200—300 ccm Weingeist gesetzt, wonach das Ganze in kaltem Wasser ein paar Stunden steht. Danach wird filtriert, und der Niederschlag vor der Luftpumpe zwei- oder dreimal mit Weingeist gewaschen und dann wieder in Wasser gelöst; die filtrierte Lösung aufs neue zu einem Brei eingedampft und dieser wie vorhin mit Weingeist behandelt. Zeigt das mit Weingeist gewaschene und danach getrocknete Strontiumnitrat sich noch kalkhaltig, muß es wieder in Weingeist gelöst und nach Eindampfen zu einem Brei zum dritten Mal mit Weingeist behandelt worden, es ist danach gewöhnlich absolut rein und wird auf Baryt und Kalk durch die früher angegebenen Proben<sup>2</sup> untersucht.

Was die Ausbeute betrifft, habe ich von: 100 g  $\text{SrCO}_3(\text{A})$  auf diese Weise 75—80 g reines Strontiumnitrat und von 100 g  $\text{SrCO}_3(\text{B})$  auf dieselbe Weise 90—95 g reines Strontiumnitrat bekommen; also durchschnittlich 76—77 % von der berechneten.

<sup>1</sup> Der abfiltrierte Niederschlag von Sulfaten wird gesammelt und eine größere Portion mit einem großen Überschuss von Natriumkarbonat gekocht, wonach die Masse durch Waschen von Natriumsulfat befreit wird. Nach Lösung des gebildeten Karbonats in Salzsäure hat man eine barythaltige Strontiumchloridlösung, welche wie oben verarbeitet werden kann.

<sup>2</sup> Der zum Auskochen und Waschen benutzte Weingeist enthält keine anderen flüchtigen Stoffe als Weingeist und Wasser und kann deswegen in vollständig reinem Zustand durch Destillation wieder gewonnen werden.



Nach Vollendung dieser Arbeit (dieselbe wurde am 1. Dezember 1894 der Universität Kopenhagen eingeliefert) ist eine große Arbeit, das Atomgewicht von Strontium betreffend, von RICHARDS<sup>1</sup> veröffentlicht.

Natürlicherweise muß er zu diesem Zweck reine Strontiansalze darstellen, und um dieses zu erreichen, benutzt er vielmaliges Umkrystallisieren des Materials, indem selbstverständlich die Ausbeute für ihn keine große Rolle spielt. Ich werde deswegen nicht näher auf die von ihm angewandten Methoden eingehen, sondern nur bemerken, daß keine seiner Angaben gegen die von mir gefundenen Resultate spricht; er findet ebenso wie ich, daß man nach BARTHE und FALIÈRES Methode kein absolut kalkfreies Präparat gewinnen kann.

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. (1895) 8, 253.

*Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt, Oktober 1895.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Oktober 1895.

## Eine neue Klasse von Metallammoniakverbindungen.

Von

O. F. WIEDE und K. A. HOFMANN.

(Vorläufige Mitteilung.)

Wir haben in unserer ersten Mitteilung<sup>1</sup> über Eisennitrosoverbindungen kurz erwähnt, daß Kobaltsalze analog den Eisensalzen bei der Einwirkung von Stickoxyd auf ein Gemisch mit Alkalithiosulfat und Alkalinitrit intensiv braun gefärbte Lösungen geben.

Die Isolierung der fraglichen Körper ist uns bis heute noch nicht gelungen, doch führte uns die konsequente Verfolgung dieses Gegenstandes zur Entdeckung einer großen Klasse mit Metallammoniakverbindungen. Diese leiten sich, wie es bis jetzt scheint, von der Trithiokohlensäure ab.

In der Hoffnung, durch Einwirkung von Stickoxyd auf ein wässriges Gemisch von Kobaltohydroxyd und Ammoniak mit Schwefelkohlenstoff, analog der Bildung von Ammoniumeisenheptasulfonat,<sup>2</sup> zu einer Nitrosokobaltverbindung zu gelangen, wurde in der, an zitierter Stelle angegebenen Weise verfahren. Anfangs bewirkte der Eintritt von Stickoxyd in die Mischung von frisch gefälltem Kobaltohydroxyd, wässrigem Ammoniak und Schwefelkohlenstoff Gelb- dann Grünbraunfärbung des suspendierten Niederschlages und schließlich Schwarzfärbung desselben, aus welchem Gemisch sich schließlich schwarze Krystallkörner ausschieden. Durch Schlämmen mit Alkohol lassen sich diese von dem amorphen Nebenprodukte trennen. Durch das Mikroskop wurde die Einheitlichkeit des Präparates festgestellt. Die Krystalle sind schwarze, diamantglänzende Rhomboëder. Die Analyse der mit Alkohol und Äther gewaschenen, lufttrockenen Krystalle ergab:

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 8, 321.

<sup>2</sup> Diese Zeitschr. 9, 299.

Für  $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$ .

	Gefundene Procente				Berechnete Procente
Co	25.2	25.9	25.4	25.5	25.2
S	47.3	48.0			47.9
NH <sub>3</sub>	20.1	20.3	20.6	20.6	21.6
C	5.8				5.1
H	3.79				3.57
N	17.3	17.4			17.8

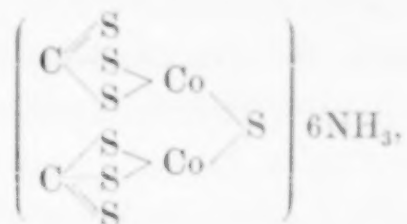
Die Kobaltbestimmung geschah durch Abrauchen der Verbindung mit konzentr. Salpetersäure und darauffolgendes Glühen bis zur Gewichtskonstanz. Es wurde also  $Co_3O_4$  zur Wägung gebracht. Die Schwefelbestimmung wurde nach CARIUS im Einschmelzrohr vorgenommen. Das Ammoniak wurde mit Natronlauge überdestilliert, in  $\frac{1}{10}$  norm. Schwefelsäure aufgefangen und mit  $\frac{1}{10}$  norm. Kalilauge zurücktitriert. Indikator: Cochenille. Das nicht unerhebliche Defizit im Ammoniakgehalt erklärt sich wohl aus der Schwierigkeit, durch Kochen mit Natronlauge vollständige Zersetzung zu erzielen. Es dauert geraume Zeit, etwa 15 Minuten, ehe die dunkelgelbgrüne Farbe der alkalischen Lösung verschwindet. — Die Kohlenstoffbestimmung geschah durch Verbrennen der Substanz im Rohr. Die Kupferoxydschicht war zum Auffangen von Schwefeldioxyd mit grobkörnigem Bleichromat gemischt. Doch ist bei dem hohen Schwefelgehalt auch hierdurch ein Plus an Kohlenstoff nicht zu vermeiden.

Die Verbindung löst sich in Wasser sehr schwer mit gelbgrüner Farbe, hierbei aber wahrscheinlich unter Zersetzung. Versuche, die elektrische Leitfähigkeit zu bestimmen, um so im Sinne der WERNER'schen Ideen das Vorliegen einer Hexamerverbindung zu erweisen, schlugen daher fehl. An ein Umkrystallisieren ist nicht zu denken. Bei dem hohen spezifischen Gewicht dieser Krystalle führt aber der erwähnte Schlammprozess zur vollständigen Isolierung. In Natronlauge löst sich die Substanz mit dunkelgelbgrüner Farbe, zunächst ohne Ammoniakentwicklung. Tierische Haut wird von der Lösung intensiv braun gefärbt. Starke Säuren zersetzen leicht unter Abscheidung von Schwefel. Beim trockenen Erhitzen entweicht Schwefelkohlenstoff.

Wie aus der Analyse hervorgeht, läßt sich beim andauernden Erhitzen mit Natronlauge wohl 'aller Stickstoff' als Ammoniak aus-



treiben, was mit Hinzunahme des Fehlens von Sauerstoff beweist, daß keine Nitroverbindung vorliegt. Wir fassen den Körper auf als ein Salz des Kobaltisulfides mit der Trithiokohlensäure im Sinne der längst bekannten Kobaltammoniaksalze:



ohne zunächst über die Lagerung der Ammoniakmoleküle irgend eine nähere Vorstellung entwickeln zu wollen. Man sollte nun erwarten, daß die wässerige Lösung von thiokohlensaurem Ammon mit Kobalthydroxyd bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak direkt unsere Verbindung lieferte. Man erhält aber so nur einen schwarzen, amorphen Körper, dessen Identifizierung mit dem vorhergehenden nicht möglich war. Wohl aber gelingt die Darstellung, wenn man **Kobalthydroxyd** auf sich eben bildende Schwefelkohlenstoffammoniak-Verbindungen einwirken läßt. Höchst wahrscheinlich ist hier der verhältnismäßig langsame Verlauf der Reaktion günstig für die Abscheidung der Substanz im krystallisierten Zustande. Fügt man zu Kobalthydroxyd konzentriertes Ammoniak und Schwefelkohlenstoff in bestimmten Verhältnissen und erwärmt das Gemisch wenige Minuten, so färbt es sich erst schmutziggelb, dann gelbgrün und nach einiger Zeit scheiden sich schwarze, diamantglänzende hexagonal hemiedrisch ausgebildete Krystalle ab. Die Analyse zeigte die Identität des Produktes mit den früher erwähnten schwarzen Krystallen, welche beim Einleiten von Stickoxyd entstanden waren.

Analyse für  $\text{C}_2\text{S}_7\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6$ .

	Gefundene Prozente	Berechnete Prozente
Co	25.3	25.2
S	48.2	47.9
NH <sub>3</sub>	20.9	21.6

Das Einleiten von Stickoxyd scheint nur eine mechanische Wirkung ausgeübt zu haben. Unaufgeklärt ist noch, daß bei dieser Reaktion eine Kobaltverbindung entsteht. Aber bei dem großen Bestreben der Kobaltsalze, bei überschüssigem Ammoniak in Kobaltsalze überzugehen, scheint dieser Fall nicht analogielos.

Eine ausführliche Untersuchung der neuen Verbindungen, wie sie der eine von uns (K. A. HOFMANN) vornimmt, wird diesen Punkt mit aufzuklären suchen.<sup>1</sup>

Die Fähigkeit, mit Thiokohlensäure Metallsalze zu bilden, ist übrigens nicht auf das Kobalt beschränkt. Wir haben bereits eine Reihe von entsprechenden Salzen anderer Metalle dargestellt, von denen wir hier nur noch eine Nickel- und eine Eisenverbindung erwähnen wollen.

Läßt man auf Nickelhydroxyd Ammoniak und Schwefelkohlenstoff einwirken, so löst sich das Hydroxyd in der Kälte mit schmutzig-grüner Farbe, die in der Wärme allmählich in braun und rot-braun übergeht, um nach einiger Zeit rubinrot durchsichtige Krystallnadeln abzuscheiden. Dieselben wurden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und lufttrocken gemacht. Unter dem Mikroskop schienen sie einheitlich. Eine bestimmte Krystallform war nicht zu erkennen, doch liefs sich Doppelbrechung an den Krystallen feststellen.

Die Analyse ergab für  $\text{CS}_3\text{Ni}(\text{NH}_3)_3$ :

	Gefundene Prozente		Berechnete Prozente
Ni	27.8	28.0	26.7
S	44.5		44.2
NH <sub>3</sub>	23.3	23.2	23.5
C	5.7	5.6	5.5
H	4.6	4.3	4.1

Die Analysen wurden wie beim Kobalt angegeben ausgeführt, das Nickel aber elektrolytisch als Metall abgeschieden und als solches gewogen. Das Salz ist in Wasser schwer, in Natronlauge leicht mit intensiv gelbroter Farbe löslich und ist auch beim Kochen mit Ätzalkalien eine Zeit beständig. Die Lösung färbt tierische Haut intensiv gelbrot. Das Absorptionsspektrum der Lösung ist nicht charakteristisch, es zeigt sich einseitige Absorption des Lichtes nach dem brechbaren Ende zu. Beim trockenen Erhitzen der Substanz

<sup>1</sup> Mit Kobaltihydroxyd Schwefelkohlenstoff und Ammoniak erhält man ebenfalls hierher gehörige Verbindungen, und zwar in erster Linie äußerst dünne grüne haarförmige Krystalle.

entweicht Schwefelkohlenstoff, der als xanthogensaures Kupfer nachgewiesen werden konnte.

Dieses Nickelsalz ist weniger beständig als die eingangs erwähnte Kobaltverbindung. Während sich diese bei Monate langem Aufbewahren im trockenen Zustande äußerlich nicht veränderte, verliert erstere schon beim Liegen an der Luft einen Teil ihres Ammoniaks und Schwefelkohlenstoffes.

Auch aus dem Nickelhydroxyd erhält man auf die angegebene Weise eine ähnliche rote krystallisierte Verbindung, doch ist die Identität z. Z. noch nicht festgestellt.

Merkwürdigerweise nun leiten sich auch vom Eisen solche krystallisierte Ammoniakverbindungen ab. Fügt man zu konzentriertem, wässrigem Ammoniak Ferrihydroxyd und Schwefelkohlenstoff, so geht in der Wärme eine Eisenverbindung mit dunkelweinstroter Farbe in Lösung, die sich allmählich in schwarzen, anscheinend tetragonalen Krystallprismen mit violetter Flächenschimmer abscheidet. Man saugt von der überstehenden Flüssigkeit ab und wäscht mit Alkohol und Äther nach. Die Verbindung ist an der Luft äußerst zersetzlich, wo sie beim kurzen Liegen ähnlich dem pyrophorischen Eisen unter starker Rauchbildung rasch verglüht und Eisenhydroxyd hinterläßt. Die Krystalle erschienen einheitlich unter dem Mikroskop und ergab die

Analyse für  $\text{C}_2\text{S}_7\text{Fe}_2(\text{NH}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

	Gefundene Procente			Berechnete Procente
Fe	22.7	22.3	22.7	22.6
S	46.6	46.3		45.0
NH <sub>3</sub>	21.2	21.4		20.5
C	5.3			4.8
H	4.5			4.4

Die einzelnen Analysen wurden wie bei den anderen Verbindungen erwähnt ausgeführt. Unsere Verbindung ist in Wasser mit dunkelweinstroter Farbe, in Natronlauge nicht löslich und färbt die tierische Haut gelbbraun. Die Analogie zwischen der Eisen- und der Kobaltverbindung ist bis auf den Krystallwassergehalt vollkommen.

Die drei im vorhergehenden beschriebenen Körper enthalten auf ein Metallatom nur drei Ammoniakmoleküle, doch können wir



bis jetzt nicht bestimmt aussagen, daß dies der Grenzwert sei. Faßt man z. B. die Kobaltverbindung als Hexaminsalz im Sinne der WERNER'schen Theorie auf, so müssen von den sechs Koordinationsstellen des Kobaltatoms drei mit Schwefel und drei mit Ammoniak besetzt sein. Weiter hinzutretendes Ammoniak müßte dann die Metall-Schwefelbindung dislocieren, d. h. sich dazwischen einlagern. Es fragt sich nun, ob dies angesichts der sehr festen Bindung, die in den Schwefelkobalt und -Nickelverbindungen zwischen Metall und Schwefel anzunehmen ist, möglich sein wird. Diesen Gegenstand, sowie die Übertragung der gefundenen Reaktionen zwischen Schwefelkohlenstoff und Ammoniak auf andere Metallhydroxyde wird der eine von uns ausführlich untersuchen und hofft darüber in kurzem berichten zu können.

*Mitt. des chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissenschaft zu München.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Dezember 1895.

# Über die Darstellung von reinem Molybdän.

Von

AD. VANDENBERGHE.<sup>1</sup>

Mit 1 Figur im Text.

Unter den veröffentlichten Methoden zur Gewinnung reinen Molybdäns sind einige ganz mangelhaft, aber es sind zwei solche bekannt, die auf den ersten Blick den Anschein geben, als müßten sie gute Resultate liefern. Ich meine die Methode von BERZELIUS<sup>2</sup>, die auf der Reduktion des Molybdänsäureanhydrids durch Wasserstoff beruht, und die Methode von DER PFORDTEN, welche sich auf die Reduktion des Polysulfids gründet. Das kritische Studium dieser beiden Methoden bildet den Gegenstand vorliegender Arbeit.

## I. Methode von BERZELIUS (genannt von DÉBRAY).

Diese Methode ist modifiziert und verbessert worden nacheinander von WÖHLER, RAMMELSBERG, DÉBRAY und LOTHAR MEYER und HAAS.

Sie geht allgemein unter dem Namen der Methode von DÉBRAY. In ihrer Anwendung reinigt man das Molybdäntrioxyd durch Sublimation in einem Platinapparat und reduziert dann das reine Sublimationsprodukt im Wasserstoffstrom. Aber hier zeigt sich die erste Schwierigkeit. In welchem Apparat soll man arbeiten! Nimmt man Platinschiffchen, so erhält man ein platinhaltiges Molybdän und molybdänhaltige Schiffchen. Entgegen der Bemerkung von Hrn. VON DER PFORDTEN, der behauptet, daß man die Schiffchen

---

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen von O. UNGER.

<sup>2</sup> Um die Litteratur über die Darstellung von Molybdän kennen zu lernen, zieht man vorteilhaft zu Rat:

DAMMER, *Handbuch der anorg. Chem.*, 3, 590.

FEHLING, *Handwörterbuch der Chemie*, Art. Molybdän.

FRÉMY, *Encyclopédie chimique*.

Z. anorg. Chem. XI.

durch Erhitzen bis zur Rotglut in der Oxydationsflamme und darauffolgende Behandlung mit Salpetersäure und Ammoniak leicht reinigen könne, ist es mir nicht gelungen, durch diese Behandlung das Schiffchen von Platin-Iridium, dessen ich mich bedient hatte, rein zu bekommen. Ich habe sogar gefunden, daß nach einigen Operationen das Platin brüchig wird und bald nicht mehr zu gebrauchen ist. Ich nahm deshalb in der Folge lieber Porzellanschiffchen. Nach einer einzigen Operation ist das Schiffchen stark angegriffen und das erhaltene Produkt enthält eine beträchtliche Menge Molybdänsilicium. Das letztere kann zum größten Teil beseitigt werden, wenn man die am Schiffchen haftenden Teile verwirft. Das Schiffchen ist dann mit einer Metallkruste ausgekleidet und bietet für die späteren Operationen weniger Gefahr. Um die Spuren von Silicium, die das Molybdän noch enthalten kann, zu entfernen, wasche ich es mit Flußsäure, Salzsäure und destilliertem Wasser und trockne es im Vacuum.

Im folgenden gebe ich den von mir eingeschlagenen Weg zur Gewinnung von Molybdän im grofsen.

#### Reduktion des Molybdäntrioxyds.

Den Wasserstoff gewinnt man durch Behandlung von arsenfreiem Zink mit verdünnter Schwefelsäure. Der Entwicklungsapparat besteht aus einer grofsen, dreifach tubulierten WOLFF'schen Flasche, welche die Säure enthält. Diese Flasche trägt einen Behälter, dessen Ansatzrohr bis auf ihren Boden hinabreicht. Am oberen Ende dieses Rohres befindet sich eine Lage kleiner Porzellscherben, die das Hinabgleiten von Zink verhüten sollen. Der Tubus  $t$  gestattet die Einführung von Zink. Der Tubus  $t^I$  ist mit dem Tubus  $t^{II}$  durch ein T-Rohrsystem verbunden, welches andererseits mit einer Flasche verdünnter Schwefelsäure in Verbindung steht; diese kann behufs Regulierung des Gasdrucks höher und tiefer gestellt werden. Der Hahn, den das T-Rohr trägt, hat den Zweck, das Rohr  $t^{III}$  anzusaugen.

Der so erzeugte Wasserstoff wird durch drei THÖRNER'sche Apparate geschickt, die nacheinander Kaliumpermanganatlösung, Natronlauge und konz. Schwefelsäure enthalten. Er passiert dann ein Rohr von böhmischem Glas, das, zwei Meter lang, nacheinander durch Kohlenoxyd reduziertes Kupfer, Platinschwamm, Phosphorsäureanhydrid und im Uförmigen Teil Glasperlen enthält, die die Verflüchtigung des Phosphorpentoxyds verhindern sollen. Das



Kupfer und der Platinschwamm werden auf Rotglut erhitzt, und bezwecken die Zurückhaltung der letzten Spuren Sauerstoff. Das Rohr von böhmischem Glas steckt in einem Rohr von Berliner Porzellan, das 1.2 m lang ist und 25 cm inneren Durchmesser besitzt, und dessen beide Enden je einen kleinen eisernen Kühler tragen, um eine Erwärmung der Stopfen zu umgehen.

Ein absoluter Schluß des ersten der beiden Stopfen wird dadurch gesichert, daß man eine Hülse, die sowohl Glasrohr wie Porzellanrohr umgiebt, mit Paraffin ausgießt. Das Porzellanrohr liegt in einem MERMET'schen Gasofen, der die Temperatur des schmelzenden Kupfers zu erreichen erlaubt. Es ist nötig, dem Ofen eine kleine Neigung zu geben, um den Ablauf des bei der Reduktion entstehenden Wassers zu erleichtern. Aus demselben Grunde ist der letzte Stopfen mit einem relativ weiten (8 mm) Ableitungsrohr versehen, das exzentrisch in den unteren Teil des Korkes steckt. Ein Chlorcalciumturm bildet das Ende des Apparates. In dem Porzellanrohr stehen drei Porzellanschiffchen von 9 cm Länge und 2 cm Breite, welche das ganze reine Molybdäntrioxyd enthalten. Dieses Molybdäntrioxyd enthält nur mehr Spuren von Silicium. Ich fand es unnötig, die langwierige Arbeit der Sublimation des Anhydrids zur Entfernung des Siliciums in einem Platinapparat vorzunehmen, da es während der Reduktion ja wieder Silicium aufnimmt.

Bevor ich zur Reduktion schreite, leite ich durch den Apparat zwei Stunden lang einen Wasserstoffstrom, um die Luft thunlichst zu verdrängen. Das Porzellanrohr wird dann stufenweise erhitzt, bis Wasserdampf im Ableitungsrohr auftritt, und die Temperatur wird dann während einer gewissen Zeit konstant gehalten. Es vollzieht sich so eine teilweise Reduktion schon bei niedriger Temperatur, und man verhütet dadurch Verluste an Molybdänsäureanhydrid durch Sublimation. Zeigen sich Wassertröpfchen in reichlicher Menge im Ableitungsrohr, dann steigere ich die Hitze allmählich bis zum Maximum und treibe einen starken Wasserstoffstrom hindurch. Es bilden sich dann große Mengen Wasser, die rasch aus dem heißen Teil des Rohres entfernt werden. Der Wasserstoffstrom wird erst verlangsamt, wenn das Ableitungsrohr trocken wird, und dann fahre ich mit dem Erhitzen noch eine Stunde fort. Hierauf läßt man das Porzellanrohr im Wasserstoffstrom abkühlen.

Jede Darstellung von Molybdän wurde morgens begonnen, während des Nachmittags führte ich die Reduktion aus, der Apparat

kühlte sich während der Nachtstunden ab und wurde erst am nächsten Morgen geöffnet.

### Reinigung des erhaltenen Molybdäns.

Das so erhaltene Molybdän war von schön blafsgrauer Farbe.

Es enthielt notwendigerweise Spuren von Molybdänsilicium, die von der Kieselsäure, die in dem angewandten Molybdäntrioxyd enthalten war, und zugleich von der Einwirkung des Molybdäns auf die Schiffchen herrührte. Ich habe oben angedeutet, wie ich dieses Silicium entfernen konnte.

Aber eine andere wichtige Frage erhebt sich hier. Enthält das bei so hoher Temperatur reduzierte Metall nicht noch von unvollständiger Reduktion herrührende niedrigere Oxyde? Diese Frage muß **LOTHAR MEYER**<sup>1</sup> vorgeschwebt haben, als er empfahl, die letzten Spuren von niedrigen Oxyden durch Erhitzen des Molybdäns im Chlorwasserstoffstrom zu entfernen. So schrieb er in einem Bericht über die Arbeit von **LIECHT** und **REMPE**<sup>2</sup>, welche das Studium der Chloride des Molybdäns durchgeführt hatten:

„Die Hauptschwierigkeit, der **BLOMSTRAUD** nicht ganz zu begegnen wufste, bestand in der Beschaffung oxydfreien Molybdäns, das durch Reduktion nicht leicht erhalten wird. Man gewinnt dasselbe sehr leicht, wie ich schon vor mehreren Jahren in Gemeinschaft mit Herrn **ROBERT HAAS** von hier, jetzt in Irun, beobachtete, wenn man das unvollständig reduzierte Metall in trockner Chlorwasserstoffsäure erhitzt, wobei sich alles Oxyd in die von **DÉBRAY** entdeckte leicht flüchtige weifse Verbindung  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$  verwandelt, die nach der Analogie der aus  $\text{SO}_3$  und  $\text{HCl}$  entstehenden Verbindung  $\text{SO}_2\text{OHCl}$  wahrscheinlich als ein Hydroxylchlorid des Molybdäns  $\text{Mo}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$  anzusehen ist.“

Nach diesen Autoren genügt es also, das oxydhaltige Molybdän in einem Salzsäurestrom zu erhitzen, um allen Sauerstoff in der Form von  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$  zu entfernen.

Um zu prüfen, inwieweit diese Behauptung von **MEYER** und **HAAS** richtig ist, habe ich ungefähr 20 g Molybdän bei  $500^\circ \text{C}$ . in eine trockene Salzsäureatmosphäre gebracht. Ich erhitzte das mit dem Molybdän beschickte Rohr von böhmischem Glas erst, als das Salzsäuregas, das den Apparat passiert hatte, von Wasser voll-

<sup>1</sup> **LOTHAR MEYER**, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **6**, 991.

<sup>2</sup> **LIECHT** und **REMPE**, *Ann. Chem. Pharm.* **169**, 344.

ständig absorbiert wurde. Indem ich, wie angegeben, verfuhr, war ich sehr überrascht, wie ich sah, daß aus dem zur Absorption des Salzsäuregases bestimmten Wasser Gasblasen entwichen. Das Gas hätte Luft oder besser Stickstoff sein können, wenn man annahm, daß das Molybdän Sauerstoff gebunden enthielt. Wie groß war mein Erstaunen, als ich fand, daß das aufgefangene Gas Wasserstoff<sup>1</sup> war!

Ich glaubte einen Augenblick, daß das Molybdän diesen Wasserstoff durch Adsorption bei seiner Bereitung festgehalten hatte. Folgendes Experiment hat mich eines Besseren belehrt. Ich verbrannte ca. 1 g Molybdän in einem Rohr, das mit einem Apparat von VOLHARD verbunden war. Letzterer änderte sein Gewicht nicht. Ich werde später im einzelnen auf die Versuche eingehen, die beweisen, daß Wasserstoff auf Molybdän ohne Einwirkung ist.

Die Entbindung von Wasserstoff, von der weiter oben die Rede war, könnte durch die Gegenwart von Spuren Molybdänsilicium erklärt werden. Indessen ist zu bemerken, daß diese Gasentwicklung bei 200° nicht auftrat. Es läßt sich nun aber vermuten, daß das Molybdänsilicium durch die Salzsäure nach Maßgabe der Wärme zersetzt würde. Es wäre auch möglich, daß bei der von mir eingehaltenen Temperatur das Molybdän oder seine niederen Oxyde unter Wasserstoffentbindung chloriert werden. Schloß endlich das Salzsäuregas nicht Spuren von Feuchtigkeit in sich, die entweder von der unvollständigen Trocknung durch Schwefelsäure<sup>2</sup> oder von der Einwirkung des Gases auf das Glas herrührte?

Diese Frage kann man nur dann aufklären, wenn die Abwesenheit von Oxyden im Molybdän absolut sicher ist.

Es ist noch zu bemerken, daß nach der Behandlung des Molybdäns mit gasförmiger Salzsäure und Abkühlung des Apparates das Rohr durch trockene Luft sorgfältig von Salzsäuregas befreit worden war, bis die Luft keine saure Reaktion mehr gab. Trotz

<sup>1</sup> Ich hatte diese Erscheinung schon beobachtet, als ich feinverteiltes Molybdän dieser Behandlung unterwerfen wollte. Letzteres war aus Ammoniummolybdat, mit dem ein gereinigter Bimsstein getränkt worden war, durch Glühen und Reduktion erhalten worden. Hier konnte die Wasserstoffentwicklung von Molybdänsilicium herrühren, das bei der Einwirkung der Salzsäure auf den Bimsstein entstand.

<sup>2</sup>  $P_2O_5$  konnte zum Trocknen des Gases keine Verwendung finden, da sich flüchtiges Phosphoroxychlorid bildete.



dieser Vorsichtsmafsregeln gab das Molybdän unzweideutig die Reaktion auf Chlor!

Um die experimentellen Bedingungen einhalten zu können, unter denen L. MEYER und HAAS gearbeitet hatten, wandte ich mich an ersteren. Hr. Lothar MEYER war so gütig, in einem vom 23. Nov. 1893 datierten Brief folgendermafsen zu antworten:

„Die von Ihnen gewünschte Auskunft gebe ich Ihnen sehr gerne. Wie Sie schon richtig vermuten, ist die DAMMER'sche Angabe,<sup>1</sup> dafs man glühen solle, ganz irrtümlich, man braucht nur gelinde zu erhitzen, ganz wie DÉBRAY angiebt, ob wir aber die Temperatur gemessen haben, erinnere ich mich nicht mehr. Herr HAAS hat seine Arbeit nicht weiter geführt, und ich habe über dieselbe nichts weiter veröffentlicht, als die Ihnen bekannte Notiz<sup>2</sup>.“

Ich nahm dann die Versuche nach den Angaben von LOTHAR MEYER wieder auf, indem ich in einer Salzsäure-Atmosphäre auf 200° erhitzte. Das Molybdän war vorläufig gereinigt worden durch successives Waschen mit Flufssäure, Salzsäure und destilliertem Wasser in einer Platinschale. Als nach längerem Waschen mit destilliertem Wasser das Molybdän keine Chlorreaktion mehr gab, trocknete ich es im luftleeren Raum.

Ungefähr drei Gramm dieses Molybdäns sind in den Apparat in gasförmige Salzsäure eingeführt worden. Die Temperatur wurde bei 200° gehalten. Es bildete sich im Anfang ein leichter weißer Beschlag. Nach dem Verlauf einer Stunde hatte jede Sublimation aufgehört, aber die Operation wurde noch eine Stunde fortgesetzt. Nach dem vollständigen Erkalten des Apparates liefs ich zwei Stunden lang einen Strom trockene Luft hindurch passieren. Dann wurde die das Schiffchen enthaltende Röhre luftleer gemacht und abermals während einer halber Stunde ein Luftstrom hindurch geschickt. Ein halbes Gramm dieses Molybdäns wurde nun mit 10 ccm destilliertem Wasser angerührt. Nach Verlauf einer Minute fiel das Metall auf den Boden der Reagensröhre; die überstehende Flüssigkeit wurde abdekantiert, mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert und gab eine deutliche Chlorreaktion!

Diese Versuche zeigen klar, dafs die Behandlung des Molybdäns mit gasförmiger Salzsäure, weit entfernt, es zu reinigen, dasselbe

<sup>1</sup> DAMMER, a. a. O.

<sup>2</sup> L. MEYER, a. a. O.

mit Chlor verunreinigt, also nicht als Reinigungsmethode angesehen werden kann.

Diese Behandlung ist auch ganz unzureichend zur Entfernung allen Sauerstoffes, den das Molybdän in Form von Oxyden enthalten könnte — trotz der Angaben von L. MEYER und HAAS, wie ich sogleich zeigen werde.

#### Einwirkung der Salzsäure auf teilweise oxydiertes Molybdän.

Molybdän, das mit Flusssäure, Salzsäure und destilliertem Wasser gewaschen und dann im Vacuum getrocknet worden war, wurde durch Erhitzen an der Luft teilweise oxydiert. Die Gewichtszunahme gab die Menge des aufgenommenen Sauerstoffes an. Die freie Oberfläche zeigte einen braunen Fleck, der von der Bildung eines höheren Oxydes herrührte. Dieses partiell oxydierte Molybdän wurde in einem Salzsäurestrom auf  $200^{\circ}$  erhitzt. Gleich am Anfang zeigte sich ein schwaches weißes Sublimat. Die Operation wurde unterbrochen, als die Sublimation ganz aufgehört hatte.

Nachstehend die Resultate dieser Untersuchung.

Angewandtes Molybdän 0.7775 g.

Gefundener Sauerstoff 0.042 g.

Gefundener Gewichtsverlust nach der Behandlung mit HCl-Gas bei  $200^{\circ}$  0.063 g.

Berechneter Gewichtsverlust, unter der Annahme, daß der gebundene Sauerstoff das Molybdän in Form der Verbindung  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$  verläßt 0.126 g.

Hierauf oxydierte ich die nämliche Probe Molybdän wieder, indem ich die Oxydation weiter trieb, dann nahm ich die Behandlung mit Salzsäuregas bei  $200^{\circ}$  wieder auf.

Molybdän + Spuren von Molybdänoxyds 0.7565.

Während der zweiten Oxydation gebundener Sauerstoff 0.1085.

Beobachteter Gewichtsverlust nach der Behandlung mit HCl-Gas 0.091.

Berechneter Gewichtsverlust aus dem neugebundenen Sauerstoff 0.3255.

Ich wiederholte die Oxydation ein drittes Mal, indem ich den Rückstand der zweiten Behandlung mit Salzsäuregas auf  $500-600^{\circ}\text{C}$ . erhitzte. Es bildete sich wiederum ein weißer Beschlag. Als die Sublimation ganz aufgehört hatte, machte ich eine dritte Wägung.

Beobachteter Gewichtsverlust beim Erhitzen auf  $500-600^{\circ}\text{C}$ . 0.2365.

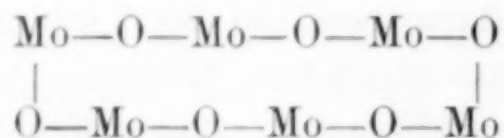
Das Molybdän hatte die braunen Flecken noch. Dies zeigt schon allein, daß die Salzsäure außer stande ist, dem Molybdän die ihm anhängenden Spuren Sauerstoff zu entziehen.

Kurz zusammengefaßt, habe ich festgestellt, daß das durch Reduktion des Molybdänsäureanhydrids mit Wasserstoff dargestellte und mit Flußsäure und destilliertem Wasser gewaschene Molybdän nach der Behandlung mit Salzsäuregas bei  $200^{\circ}$  die Reaktion der Chloride giebt. Bei höherer Temperatur bildet sich unabhängig von dem weißen Sublimat DÉBRAY's eine rote Substanz, die ich als Oxychlorid anspreche, und Wasserstoff wird entwickelt.

Außerdem habe ich gefunden, daß nach obigen Angaben gereinigtes und dann einer partiellen Oxydation unterworfenes Molybdän durch Einwirkung von trockener Salzsäure nicht von allen Oxyden, die es enthält, befreit werden kann.

Es ist möglich, daß gewisse Oxyde des Molybdäns das Sublimat von DÉBRAY's  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$  liefern können.

Ein zusammengesetztes Oxyd, z. B. von der Formel



könnte sich leicht in  $4\text{Mo} + 2\text{MoO}_3$  umlagern, welches letzteres sich dann mit  $4\text{HCl}$  verbinden würde. Aber meine Versuche beweisen, daß nicht alle Oxyde sich so verhalten und fähig sind, sich in einer Salzsäureatmosphäre in  $n\text{Mo} + m\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$  zu spalten.

Es wäre interessant, die Einwirkung der gasförmigen Salzsäure auf alle wohldefinierten Oxyde des Molybdäns zu studieren. Ich habe diese Aufgabe für das krystallisierte Molybdändioxyd unternommen, das man durch Schmelzen eines Gemenges von Ammoniummolybdat und Molybdäntrioxyd mit Borax und Kaliumcarbonat erhält.<sup>1</sup> Ich fand, daß bei diesem Oxyd gegen  $200^{\circ}$  ein leichter weißer Beschlag auftritt, der wahrscheinlich von einer Spur Molybdänsäureanhydrid herrührt; aber das Aussehen des Dioxyds ändert sich durchaus nicht, selbst wenn man es sehr stark erhitzt. Diese Arbeit wird den Gegenstand einer späteren Veröffentlichung bilden.

Die zahlreichen Versuche, die ich angestellt habe, haben mich überzeugt, daß die Reinigung des Molybdäns durch trockene Salzsäure nur das Molybdänsäureanhydrid entfernen oder die Oxyde zerlegen kann, welche als Molybdänmolybdate angesehen werden können. Die Methode von L. MEYER und HAAS beseitigt die niedrigen Oxyde nicht. Für alle Anwendungen, wo die Gegenwart der

<sup>1</sup> MUTHMANN, *Ann. Chim. Pharm.* 238, 116.



letzteren keine Unzuträglichkeiten bereitet, giebt die DÉBRAY'sche Methode ein genügend reines Produkt.

## II. Methode von VON DER PFORDTEN.

VON DER PFORDTEN<sup>1</sup> entdeckte eine neue Methode für die Bereitung von Molybdän, die sich auf die Reduktion des Polysulfids durch Wasserstoff gründet. Indem er die Arbeiten von L. MEYER und HAAS, LIECHTI und REMPE ins Gedächtnis zurückruft, sagt er: „Eine ähnliche Mafsregel ist bei der Reduktion der Sulfide nicht nötig, auch kann man sich leicht davon überzeugen, ob das erhaltene Produkt gänzlich schwefelfrei ist.“ Der Verfasser behauptet, dafs die Reduktion vollständig ist und dafs seine Methode sogar zur quantitativen Bestimmung der Molybdänsäure dienen kann. Von dem Wunsche getrieben, ein ganz sauerstofffreies Molybdän zu erhalten, benutzte ich seine Methode. Zu diesem Zwecke wurde eine durch Zusatz eines grofsen Überschusses von Schwefelammonium zu Ammoniummolybdat erhaltene Lösung von Sulfomolybdat durch Salzsäure zersetzt. Der so gewonnene Niederschlag von Molybdänpolysulfid und Schwefel wurde mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und in einem Schwefelwasserstoffstrom, der durch eine gesättigte Natriumsulfidlösung gegangen und so gereinigt<sup>2</sup> worden war, bei 100° getrocknet.

Ich arbeitete mit ungefähr 15 g trockenem Polysulfid. Diese führte ich in das Porzellanrohr des Wasserstoffapparates (Fig. 1) ein, indem ich mit allen Vorsichtsmafsregeln arbeitete, die ich bei der Reduktion des Molybdäntrioxyds angewandt hatte. Ich unterhielt den Wasserstoffstrom durch 24 Stunden, bei der höchsten Temperatur, die der Ofen leistete. Es entwickelt sich stetig Schwefelwasserstoff, selbst wenn man glauben sollte, dafs die Reduktion vollendet ist. Es ist nicht anders zu erwarten, denn an gewissen Stellen des Rohres mufs sich ein Zustand bilden, der durch das Schema:  $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S} + \text{H}_2$  ausgedrückt wird.

Da ich, nach 24 Stunden, erwarten konnte, dafs die Reduktion vollständig war, liefs ich den Apparat erkalten. Aber ich fand, dafs das Molybdän noch Schwefel enthielt. Ich fing deshalb in einem Wasserstoffstrom wiederum 24 Stunden zu erhitzen an und fand nach dieser Operation noch Spuren von Schwefel in dem Produkt.

<sup>1</sup> VON DER PFORDTEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17, 732.

<sup>2</sup> STAS, *Ges. Werke.* 1, 849.

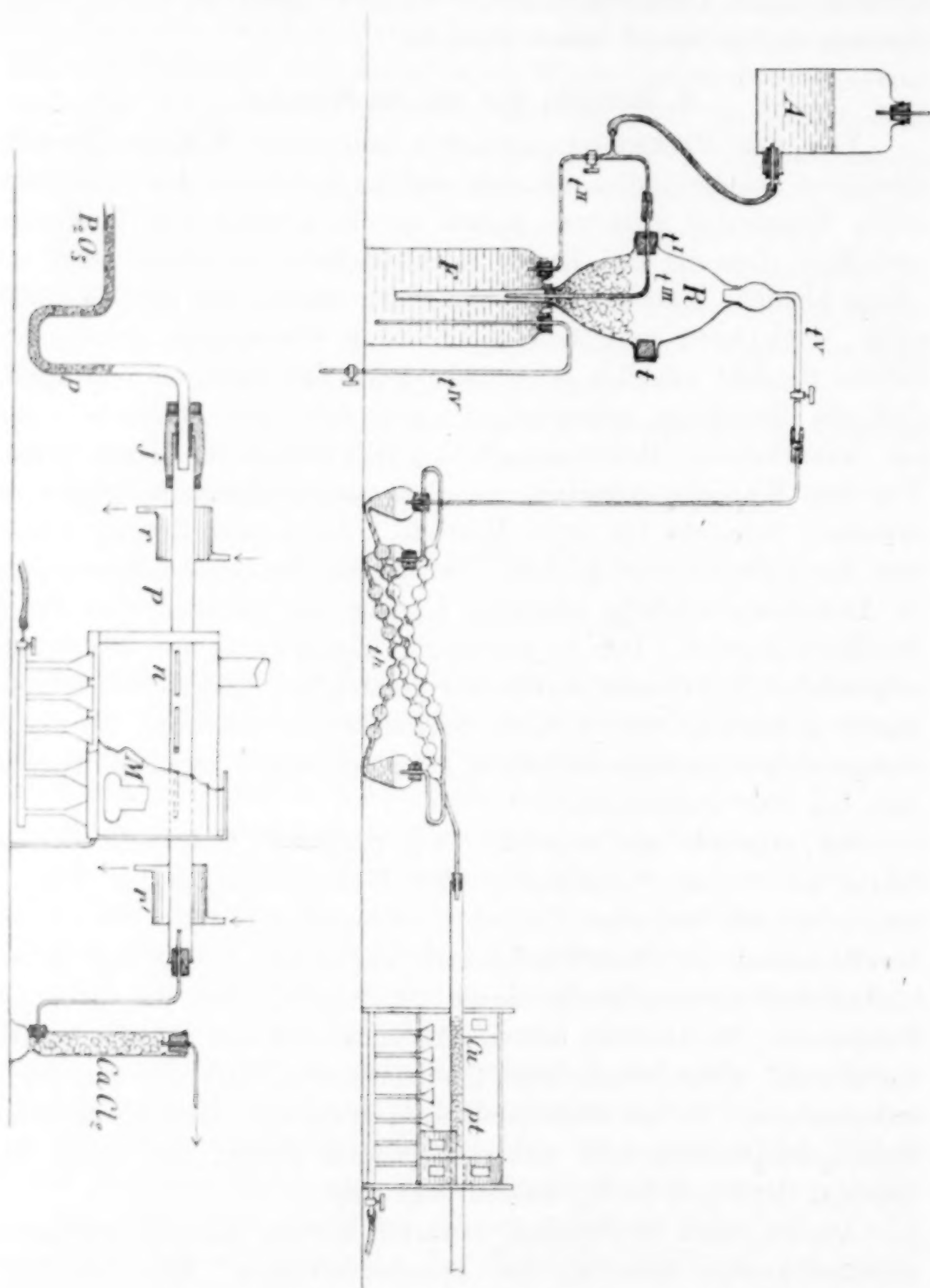


Fig. 1 (Wasserstoffapparat).

ARF, T-Tv Entwicklungsapparat.  
 th 3 THÖRMER'sche Apparate für die  
 Lösungen von Kaliumpermanganat,  
 Ätzkali und konz. Schwefelsäure.  
 Cu Kupfer, durch Kohlenoxyd reduz.  
 Pt Platinschwanne.

$P_2O_5$  Phosphorpentoxyd.  
 p Glasperlen.  
 j Paraffinverschlufs.  
 rr' Kühler. P Porzellanrohr.  
 M Marmetscher Ofen.  
 $CaCl_2$  Chlorealciumturm.

Ich muß glauben, daß die Methode von VON DER PFORDTEN nur genügend ist, wenn es sich darum handelt, im Gang einer Analyse einige Centigramme Molybdänsulfid zu zersetzen.<sup>1</sup> Sie scheint mir nicht mehr die Eigenschaften einer Darstellungsmethode zu besitzen.

#### Das Molybdän von STERNBERG und DEUTSCH.

Man findet im Handel ein Metall, das unter dem Namen: „Molybdän von STERNBERG und DEUTSCH“ käuflich ist. Dieses Molybdän wird durch Reduktion von Calciummolybdat durch Kohle erhalten. Es bildet ein sehr feines, tiefgraues Pulver.

Ich habe von diesem Produkt eine Bauschanalyse gemacht.

Ich nahm 10.166 g Substanz. Nach mehrstündigem Verweilen im Trockenkasten bei 105° ergab sich ein Gewichtsverlust von 0.063 g, der wahrscheinlich einem Weggang von Feuchtigkeit zuzuschreiben ist. Aber nach 24 stündigem Erhitzen fand ich eine Gewichtszunahme von 0.02 g und nach 28 Stunden betrug sie 0.105 g. Diese Gewichtszunahme rührt sicherlich von der Oxydation des Molybdäns oder niedriger Oxyde her, die dieses Produkt enthalten kann. Es war von vornherein anzunehmen, daß dieses Molybdän Kohle enthielt. Zur Bestimmung ihrer Menge verfuhr ich wie bei einer organischen Analyse. Ich fand 8 % Kohlenstoff in einer Portion, die bei 100° getrocknet war.

#### Das Molybdän von MOISSAN.

MOISSAN hat reines geschmolzenes Molybdän erhalten,<sup>2</sup> indem er das Gemenge von Molybdänoxid und Kohle der Hitze eines

<sup>1</sup> Es folgt übrigens aus den vom Autor selbst gegebenen Daten, daß die Reduktion auch bei Anwendung kleiner Quantitäten Sulfid nicht vollständig ist.

Angewandte Substanz (natürliches Bisulfid):	Dauer der Reduktion:
I. 0.1488 g	40 Min.
II. 0.2932 g	1½ Stdn.
III. 0.3973 g	3 Stdn.
Gefundene Menge Schwefel:	Berechnete Menge:
I. 32.3 %	40 %
II. 36.1 %	40 %
III. 39.5 %	40 %

<sup>2</sup> H. MOISSAN, *Compt. rend.* 120, 1320.



durch einen Strom von 800 Amp. und 60 Volt erzeugten Flammenbogens 6 Minuten lang aussetzte.

Wenn man annimmt, daß das Molybdän nicht noch Spuren niedrigerer Oxyde einschließt — was noch zu beweisen ist —, folgt aus vier von MOISSAN ausgeführten Analysen, daß sein reines geschmolzenes Molybdän 0.08—0.28 % Verunreinigungen enthält.

Es existiert also bis jetzt keine Darstellungsmethode für chemisch reines Molybdän. Es ist mir gelungen, diese Lücke zu füllen, durch eine bis jetzt nicht beschriebene Methode, die den Gegenstand einer besonderen Untersuchung bilden wird.

Das Prinzip dieser Methode ist niedergelegt in einem verschlossenen Kouvert, das ich die Ehre hatte der Kgl. Belgischen Akademie der Wissenschaften anzuvertrauen.

Im Laufe dieser Untersuchungen bin ich dazu geführt worden, die Einwirkung verschiedener Gase, wie Wasserstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd auf erhitztes Molybdän zu studieren. Die Resultate dieser Untersuchungen bilden den Gegenstand der folgenden Abhandlung.

# Einwirkung einiger Gase auf erhitztes Molybdän.

Von

A. VANDENBERGHE.

Mit 2 Figuren im Text.

## I. Einwirkung des Wasserstoffes.

Ich habe schon in der vorhergehenden Mitteilung<sup>1</sup> bewiesen, daß das durch Reduktion von Molybdäntrioxyd dargestellte Molybdän keinen Wasserstoff durch Adsorption festhält. Aber das so dargestellte Molybdän ist sehr kompakt, während hingegen dasjenige, welches ich mit meiner neuen Methode erhalte, fein verteilt und bei einer viel niedrigeren Temperatur dargestellt ist, als die beträgt, welche die Methode von BERZELIUS verlangt. Es war also interessant, diese Untersuchung mit dem neuen Molybdän wieder aufzunehmen.

Der Wasserstoffapparat ist mit dem identisch, den ich zur Darstellung des Molybdäns durch Reduktion von Molybdäntrioxyd benutzt habe.<sup>2</sup> Ich arbeitete mit 2.8368 g reinem Molybdän, das sich in einem Platinschiffchen im Innern des Porzellanrohres befand. Das Platinschiffchen wird gegen jede Einwirkung des Porzellans durch ein Platinblech geschützt. Ich habe mich von der vollständigen Abwesenheit von Sauerstoff in dem angewandten Wasserstoff durch den Phosphorkugeln enthaltenden ORSAT'schen Apparat überzeugt. Das Molybdän wurde 2 Stunden lang auf die höchste Temperatur des Ofens erhitzt. Nach der Abkühlung des Apparats wird das Molybdän in einen Exsiccator gebracht, indem ich dreimal das Vakuum erneuere. Eine zweite Wägung des Molybdäns zeigte mir, daß letzteres sein Gewicht nicht geändert hatte.

Ich durfte also glauben, daß das Molybdän keinen Wasserstoff aufgenommen hatte, weder durch chemische Verbindung noch durch Adsorption. Aber war die Menge des aufgenommenen Wasserstoffes nicht so gering, daß sie einer Bestimmung durch die Waage entging? Um diesen Einwand zu beseitigen, verbrannte ich die nämliche Probe Molybdän in einem Apparat, der die quantitative Be-

<sup>1</sup> Über die Darstellung von reinem Molybdän. *Diese Zeitschr.* 11, 385.

<sup>2</sup> Ebenda S. 394.

stimmung des Wassers gestattete, das sich bilden würde, wenn das Molybdän Wasserstoff enthielte. Dieser neue Versuch gab dasselbe Resultat wie der erste.

Ich gebe hier die Beschreibung des Apparates und die Arbeitsmethode bei dieser Verbrennung.

Das Molybdän enthaltende Schiffchen steht in einem 1 m langen Rohre von böhmischem Glas. Vor und hinter dem Schiffchen befindet sich eine Schicht Kupferoxyd. Vor diesem Verbrennungsrohre ist ein Trockenapparat mit Schwefelsäure eingeschaltet und hinter jenem ein WINKLER'scher Apparat für die Bestimmung des aus der Verbrennung stammenden Wassers. Das Rohr aus böhmischem Glas hat einen Stopfen an einem Ende, das andere ist ausgezogen und direkt mit dem WINKLER'schen Apparat verbunden. Dem letzteren folgt ein Rohr mit Schwefelsäure, um jedes Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern.

Nachdem die von dem Schiffchen am weitesten entfernten Teile des Kupferoxyds zur Rotglut gebracht waren, erhitze ich das Molybdän zuerst langsam im Luftstrom bis zur Farbenänderung. Die Verbrennung des Molybdäns wurde im Sauerstoffstrom vollendet. Durch diese Arbeitsweise vermied ich eine zu starke Sublimation des Molybdäntrioxyds. Um jedes Mitreißen des letzteren zu verhüten, hatte ich einen Wattestopfen in den ausgezogenen Teil des Verbrennungsrohres gesteckt.

Die Verbrennung dauerte 1 Stunde.

Der WINKLER'sche Apparat, der vor und nach dem Versuch gewogen wurde, hatte durchaus keine Gewichtsveränderung erfahren.

Ich glaube also aus dem Resultat dieser beiden Versuche schliessen zu dürfen, daß der Wasserstoff ohne Einwirkung auf das Molybdän ist, selbst bei hoher Temperatur, und daß Molybdän dieses Gas nicht durch Adsorption festhält.

## II. Einwirkung des Stickstoffes auf Molybdän.

Als ich die Einwirkung von Stickstoff auf Molybdän studieren wollte, stiefs ich auf gewisse Schwierigkeiten bei der Bereitung sauerstofffreien Stickstoffes, um so mehr, als ich grofse Mengen darstellen mußte.

Ich hatte mich zuerst bei der von BERTHELOT<sup>1</sup> beschriebenen Bereitungsmethode aufgehalten: Mit Ammoniak gesättigte Luft ging

<sup>1</sup> BERTHELOT, *Bull. Soc. Chim.* [3] 2, 643.



durch ein rotglühendes Rohr, das durch Kohlenoxyd reduziertes Kupfer enthielt. Das Gas ging dann nach einander durch verdünnte Kalilauge und verdünnte Schwefelsäure, dann über festes Atzkali und mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein. Hierauf trat es durch zwei WOLFF'sche Flaschen, die eine Lösung von Chromchlorid enthielten, behufs Zurückhaltung der letzten Spuren Sauerstoff und schließlich über festes Ätzkali und Phosphorpentoxyd. Es war mir nicht möglich, nach dieser Methode Stickstoff zu erhalten, der nicht den Geruch von nitrosen Dämpfen besaß.

Ich liefs dann durch den nämlichen Apparat ammoniakgesättigten Stickstoff gehen, der durch Erhitzen eines Gemenges von Ammoniumsulfat und Natriumnitrit dargestellt war, aber ohne besseren Erfolg.

Folgende Methode hat mir ein absolut reines Produkt geliefert. (Fig. 2.)

Der aus dem oben genannten Gemenge dargestellte Stickstoff tritt direkt in das Kupferrohr, welches das reduzierte Kupfer enthält, das nach einander reduziertes Kupfer, Kupferoxyd und frisch geschmolzenes Ätzkali enthält. Das Gas wird dann durch Phosphorpentoxyd getrocknet, bevor es in das Porzellanrohr tritt.

Der so dargestellte Stickstoff war absolut geruchfrei und der ORSAT'sche Apparat zeigte, daß er gänzlich frei war von Sauerstoff.

Nachdem ich das Molybdän, ungefähr 2 g, in einem Platinschiffchen, in das Innere des Porzellanrohres gebracht hatte, arbeitete ich genau wie bei der Einwirkung des Wasserstoffes auf dieses Metall. (Vergl. die vorstehende Untersuchung.)

Nachdem das Molybdän bei hoher Temperatur der Einwirkung des Stickstoffes ausgesetzt worden war, hatte es weder Aussehen noch Gewicht geändert.

Ein Teil dieses Molybdäns auf den Boden eines Reagenzglases gebracht und mit Wasser übergossen, gab nicht die charakteristische Reaktion der Nitride: es zeigte keine Gasentwicklung, auch nicht in der Wärme. Der Erfolg blieb derselbe nach Hinzufügung einiger Tropfen Salzsäure.

Ich schlofs also hier in gleicherweise, daß Stickstoff ohne Einwirkung auf Molybdän ist.

Die Entscheidung dieses Punktes war wichtig, da sich zahlreiche Metalle und Metalloide bei Rotglut energisch mit Stickstoff verbinden.

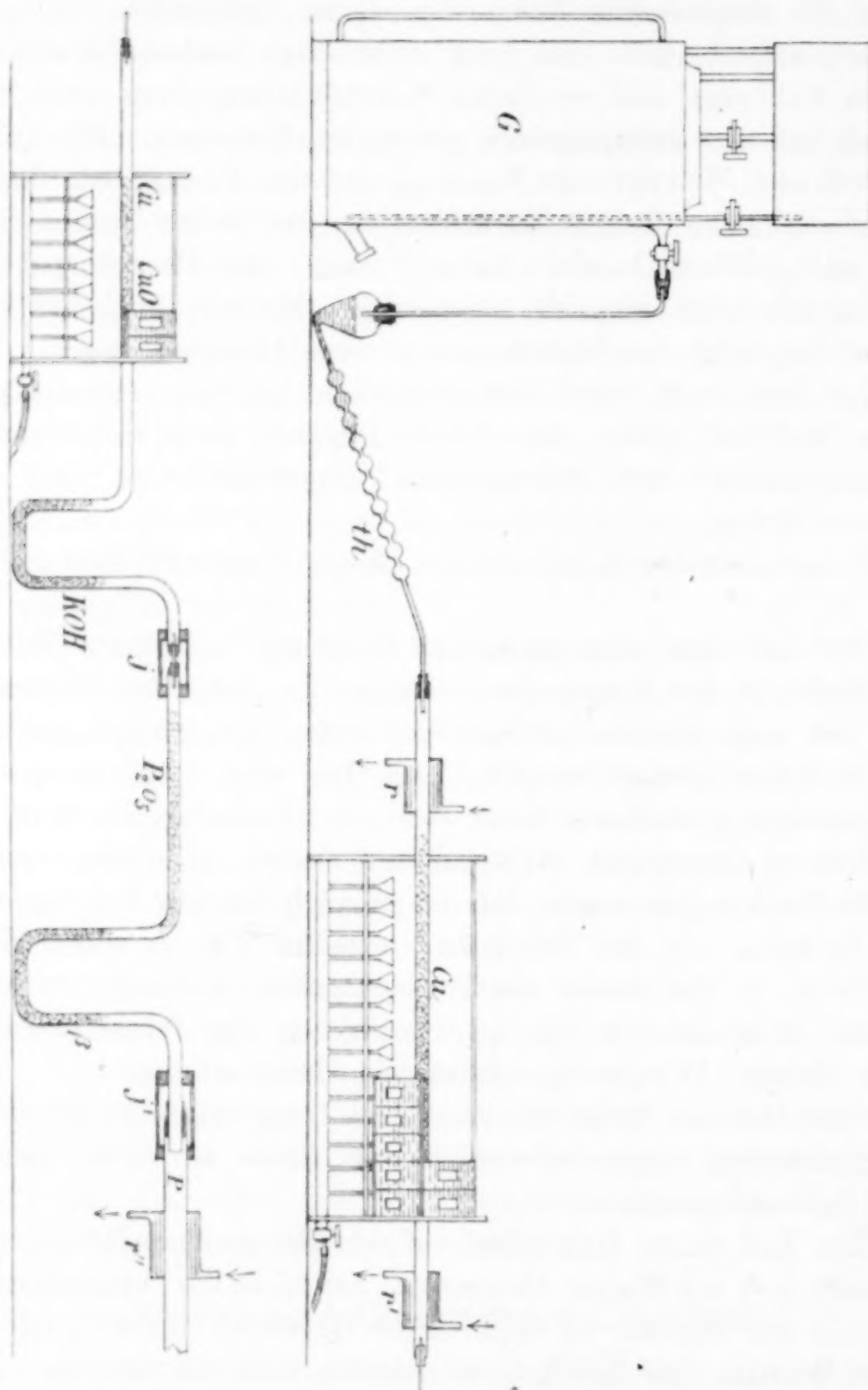


Fig. 2 (Stickstoffapparat).

*Gr* Gasometer für Stickstoff.  
*th* THÖRNER'scher Apparat für konz.  
 Schwefelsäure.  
*Cu* Kupferrohr, mit durch Kohlenoxyd  
 reduziertem Kupfer gefüllt.  
*rr' r''* Kühler.

*CuCuR* Kupfer und Kupferoxyd.  
*KOH* Geschmolzener Atzkali.  
*j j'* Paraffinverschlüsse.  
*P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* Phosphorpentoxyd.  
*p* Glasperlen.

Der Apparat schließt wie in Fig. 1 mit  $PMCaCl_2$ .

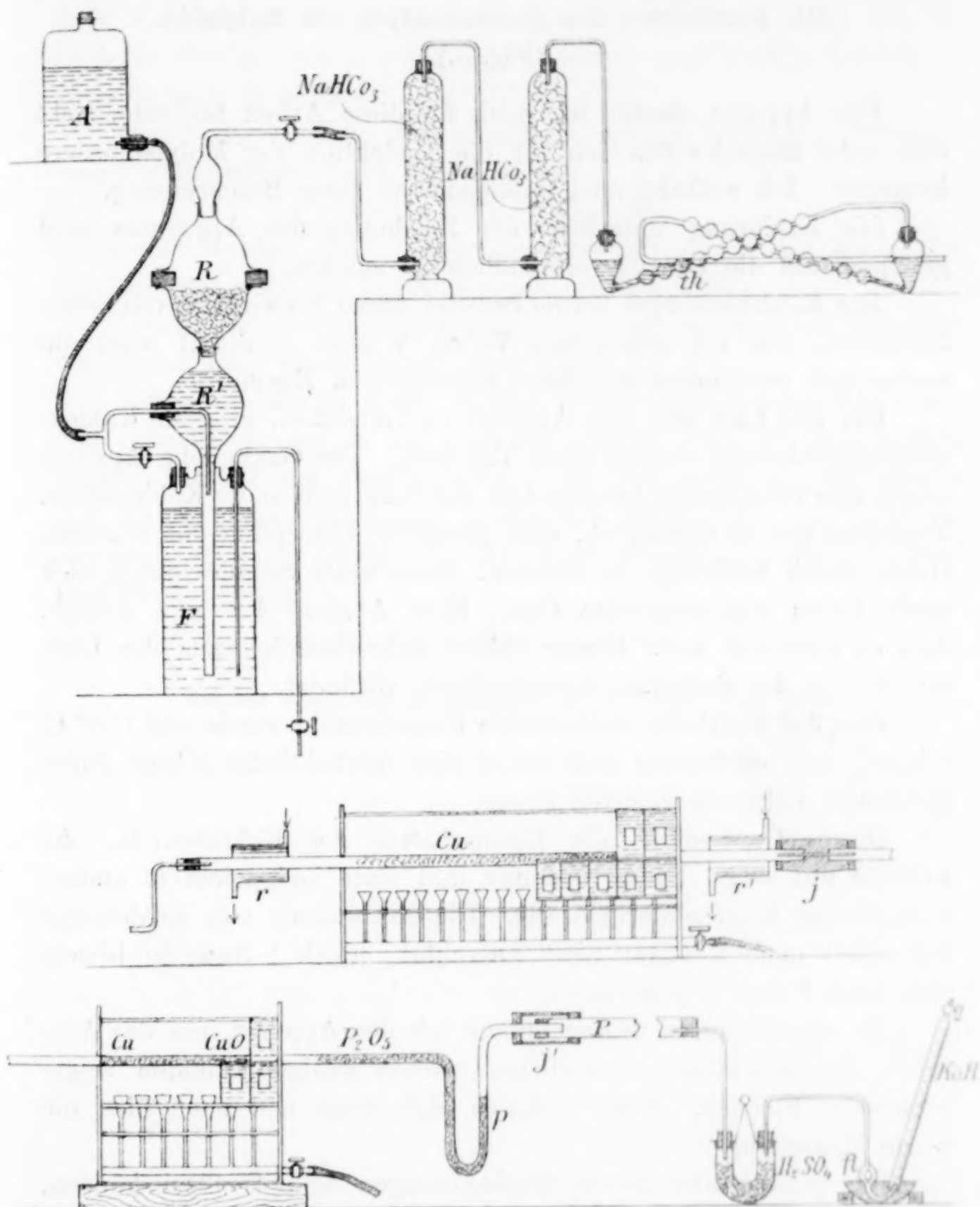


Fig. 3 (Kohlensäureapparat).

*AFRR'* Entwicklungsapparat.

*NaHCO<sub>3</sub>* Türme mit Natriumbikarbonat.

*th* 2 THÖRNER'sche Apparate mit konz. Schwefelsäure.

Die übrigen Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie in den Fig. 1 und 2.

*Cu* Kupferrohr, durch Kohlenoxyd reduziertes Kupfer enthaltend.

*fl* Schwimmer, um die Absorption zu verhindern.



### III. Einwirkung des Kohlendioxyds auf Molybdän.

(Fig. 3.)

Der Apparat, dessen ich mich für diese Arbeit bediente, sieht dem sehr ähnlich, den ich für die Reduktion der Molybdänsäure benutzte. Ich enthebe mich infolgedessen einer Beschreibung.

Die Erklärung unterhalb der Zeichnung des Apparates wird genügen, um die Details verständlich zu machen.

Das Kohlensäuregas wurde bereitet durch Einwirkung von reiner Salzsäure, die mit demselben Volum Wasser verdünnt war, auf vorher mit verdünnter Salzsäure gewaschenen Marmor.

Um alle Luft aus dem Apparat zu vertreiben, ging die Kohlensäureentwicklung vorerst einen Tag lang. Der ORSAT'sche Apparat zeigte eine vollständige Abwesenheit von Sauerstoff in der Kohlensäure. Trotzdem war es unmöglich, eine gänzliche Absorption des letzteren Gases durch Kalilauge zu erzielen. Nach einer Stunde bildete sich noch 1 ccm unabsorbiertes Gas. Eine Analyse hat mir gezeigt, daß es Stickstoff war. Dieser rührte wahrscheinlich aus der Luft, die sich in der Salzsäure unvermeidlich vorfindet.

Das 3 g Molybdän enthaltende Porzellanrohr wurde auf 700° C. erhitzt, und es bildete sich sofort eine beträchtliche Menge durch Kalilauge nicht absorbierten Gases.

Dieses Gas zeigte alle Eigenschaften des Kohlenoxyds. Es brannte mit schön blauer Flamme und löste sich leicht in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. Die Entbindung von Kohlenoxyd hat selbst nach 8 Tagen nicht aufgehört; nach 1 Stunde bildete sich noch 1 ccm dieses Gases.

Zu verschiedenen Malen öffnete ich den Apparat, um das Aussehen des Molybdäns zu verfolgen. Nach wenigen Stunden zeigte es braune Flecken. Diese dehnten sich nach und nach über die ganze Masse aus.

Ich glaube aus diesen Beobachtungen schließen zu können, daß die Kohlensäure nicht nur durch das Molybdän reduziert wird, sondern auch durch die niedrigen Oxyde dieses Metalles.

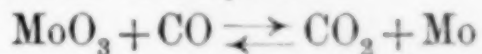
Ich werde nächstens die Einwirkung des Kohlenoxyds auf die verschiedenen Oxyde des Molybdäns studieren.

Zum Schlusse war es interessant, festzustellen, daß das Molybdän durch Kohlendioxyd unter Bildung von Kohlenoxyd oxydiert wird, da gewisse Autoren, namentlich MUTHMANN,<sup>1</sup> gefunden haben,

<sup>1</sup> MUTHMANN, *Lieb. Ann.* 238, 123.

dafs Kohlenoxyd Molybdänsäureanhydrid reduziert, nicht nur zu niederen Oxyden, sondern auch, je nachdem man stärker erhitzt, zu metallischem Molybdän.

Man findet also hier eine zusammengesetzte, reversible Reaktion, deren Endzustände durch das System



dargestellt werden, und deren Gleichgewicht durch die Masse des Kohlenoxyds oder des Kohlendioxyds bedingt wird.

Diese Untersuchungen werden noch fortgesetzt und auf Schwefelwasserstoff und Wasserdampf ausgedehnt.

Indem ich die in diesen beiden Mitteilungen niedergelegte Arbeit beschliesse, sei es mir gestattet, Herrn Prof. SWARTS meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Er hat meine Arbeit geleitet und ist mir stets mit seinen trefflichen Ratschlägen zur Seite gestanden. Möge er gütigst den Ausdruck meiner lebhaftesten Dankbarkeit empfangen.

*Gand, Laboratoire de chimie générale, Juli 1895.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. September 1895.

## **Chemisches Gleichgewicht in ammoniakalischen Magnesiumsalzlösungen.**

Von  
J. M. LOVÉN.

Fügt man zu einer Lösung eines Magnesiumsalzes Ammoniak, so entsteht, wenn die Lösung neutral und frei von Ammoniumsalz war, ein aus Magnesiahydrat bestehender Niederschlag, aber die Fällung ist auch bei grossem Überschuß von Ammoniak nicht vollständig. War die Lösung von Anfang an sauer oder enthielt sie Ammoniumsalz, so kann die Fällung völlig ausbleiben.

Diese jedem Chemiker wohlbekannten Verhältnisse hat man bisher wohl allgemein durch die Annahme erklären wollen, daß die Magnesiumsalze sich mit den Ammoniumsalzen zu Doppelsalzen vereinigen, welche von Ammoniak nicht zersetzt werden. Veranlassung zu dieser Annahme scheint die Existenz krystallisierbarer Doppelverbindungen des Chlorids und des Sulfats mit den entsprechenden Ammoniumsalzen gegeben zu haben.

Obige Anschauung findet sich heute noch in den Lehr- und Handbüchern der allgemeinen und analytischen Chemie. Trotzdem zeigt sie sich bei näherer Betrachtung als nicht befriedigend.

Zunächst sei darauf hingewiesen, daß eine „Erklärung“ wie die obige eine zweifache Willkürlichkeit in sich trägt. Einmal wird angenommen, daß in den gemischten Lösungen die Magnesiumsalze mit den Ammoniumsalzen irgendwie verbunden sind, und zwar nicht bloß diejenigen Magnesiumsalze, von denen Ammoniumdoppelsalze in fester Form wirklich bekannt sind, sondern auch diejenigen, von denen feste Doppelsalze bis jetzt fehlen. Und dann wird diesen hypotetischen Verbindungen die Eigenschaft gegen Ammoniak beständig zu sein beigelegt. Außerdem steht die erörterte Anschauung mit der heutigen über den Zustand der Salze in wässriger Lösung in direktem Widerspruch. Es ist nunmehr bekannt, daß



die eigentlichen Doppelsalze in Lösung als solche kaum existieren, und überdies sind auch die einfachen Salze, in welche sie primär gespalten werden können, meist in erheblichem Maße in ihren Ionen dissoziiert. In erheblichem Maße sind nur die sogenannten komplexen Salze oder vielmehr ihre Ionen in Lösung existenzfähig.

Das Kaliummagnesiumchlorid ist nun, wie aus der technisch wichtigen Zerlegung des Carnallits durch fraktionierte Krystallisation zur Genüge hervorgeht, ein gewöhnliches Doppelsalz, das in Lösung gespalten ist. Es wäre nun gar nicht einzusehen, warum das analog zusammengesetzte Ammoniummagnesiumchlorid sich anders verhalten sollte. Wäre andererseits das Ammoniummagnesiumchlorid ein komplexes Salz, so wäre es gemäß der Theorie der elektrolytischen Dissoziation in den Ionen  $\text{H}_4\text{N}$  und  $\text{MgCl}_3$  zum großen Teil gespalten, und es wäre gänzlich unverständlich, warum nicht die Magnesiumchlorionen neben Kaliumionen ebensowohl wie neben Ammoniumionen existenzfähig sind.

Die Unzulänglichkeit der eben erörterten Ansicht scheint auch schon von anderer Seite empfunden worden zu sein. In seinem unlängst erschienenen Werke<sup>1</sup> hat nämlich OSTWALD die Ansicht ausgesprochen, daß in den ammoniakalischen Magnesiumsalzlösungen die Magnesiumionen mit Ammoniak zu komplexen Ionen verbunden sind, somit die Magnesiumsalze sich gegen Ammoniak wie z. B. die Zink- oder Kupfersalze verhalten.

Indessen verhalten sich die Magnesiumsalze gegen Ammoniak von den Salzen der genannten Schwermetalle bestimmt und charakteristisch verschieden. Während nämlich letztere auch ohne Zusatz von Ammoniumsalz mit Ammoniak klare Lösungen geben können, ist dies mit den Magnesiumsalzen nicht der Fall. Diese geben nämlich mit Ammoniak einen aus Magnesiahydrat bestehenden Niederschlag, dessen Menge durch vermehrten Zusatz von Ammoniak zunimmt. Auch in Lösungen, die beträchtliche Mengen Ammoniumsalz enthalten und die bei Zusatz von wenig Ammoniak klar bleiben, kann häufig durch genügenden Ammoniakzusatz ein Niederschlag erzeugt werden. Da das Ammoniak ein Dissoziationsprodukt der Ammoniakmagnesiumionen wäre, so sollte durch vermehrten Zusatz von Ammoniak die Dissoziation der letzteren zurückgehen,

<sup>1</sup> *Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie.*

also eine grössere Menge Magnesium in der Lösung bleiben können, während thatsächlich das Gegenteil stattfindet.

Übrigens wäre die Annahme derartiger mit den Metallammoniakverbindungen analoger Magnesiumverbindungen in den fraglichen Lösungen ebenso hypothetisch wie die der Ammoniumdoppelsalze. Denn abgesehen von einer nur auf trockenem Wege dargestellten Verbindung von Chlormagnesium mit Ammoniak sind solche Körper gar nicht bekannt und jedenfalls nicht aus den ammoniakalischen Magnesiumlösungen dargestellt worden.

Nachstehend glaube ich zeigen zu können, daß sich das Verhalten der Magnesiumsalze gegen Ammoniak nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ als Folgerung der modernen Lösungstheorie ableiten läßt.

#### Experimentelles Material.

Einen klaren Einblick in den Zustand einer ammoniakalischen Lösung eines Magnesiumsalzes ist offenbar nur durch sorgfältige Berücksichtigung der Thatsachen zu erhoffen, und zwar nicht bloß, wie es bisher gewöhnlich geschehen zu sein scheint, hinsichtlich ihrer qualitativen Seite, sondern auch und vor allem was die in der Lösung befindlichen Stoffmengen betrifft. Da mir keine diesbezüglichen Bestimmungen zugänglich waren, habe ich zunächst selbst das nötige Zahlenmaterial beschaffen müssen.

Zu diesem Zwecke wurden Lösungen wechselnder Mengen Magnesiumsalze und Ammoniak vermischt und in gut verschlossenen Flaschen einige Tage unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Es entstand ein flockiger, sich ziemlich langsam absetzender Niederschlag, von dem die Lösung durch Filtrieren getrennt und nachher analysiert wurde. Um die der leider nicht zu vermeidenden Filtration anhaftenden Fehlerquellen durch Verdunstung von Ammoniak sowie Adsorption möglichst einzuschränken, wurde diese Operation möglichst schnell und ununterbrochen vorgenommen, und die ersten 5 bis 10 ccm fortgeschüttet.

Der Magnesiumgehalt wurde in einem abgemessenen Volum des Filtrats bestimmt, und zwar in den Nitrat- und Acetatlösungen durch Eindampfen in einer Platinschale und nachheriges Glühen bis zum Verbleiben reiner Magnesia, die gewogen wurde. Mit den Chloridlösungen wurde ebenso verfahren, nachdem durch Abrauchen

mit Salpetersäure in einer Porzellanschale das Chlor entfernt worden war. In den Sulfat- und Sulfocyanatlösungen wurde der Magnesiumgehalt in Form des Sulfats bestimmt, in jenem Falle einfach durch Eindampfen und Glühen, in diesem durch successives Abrauchen mit Salpetersäure und Schwefelsäure sowie nachfolgendes Glühen.

In einem anderen Teil des Filtrats wurde das freie Ammoniak durch Titrieren, unter Anwendung von o-Nitrophenol als Indikator bestimmt. Die Menge des in der Lösung befindlichen Ammoniumsalzes ergab sich aus der Differenz zwischen der von vorn herein hinzugefügten und der frei gebliebenen Ammoniakmenge.

Im Falle des Acetats liefs sich jedoch das Ammoniak nicht mit genügender Schärfe titrieren. Seine Menge wurde deshalb dadurch berechnet, dafs man von vorn herein genau bekannte Mengen neutralem Magnesiumacetats mit dem Ammoniak vermischte. Aus der Differenz zwischen der hinzugefügten und der schliesslich in Lösung verbliebenen Magnesiummenge berechnet sich offenbar die Menge des entstandenen Ammoniumacetats, also des gebundenen Ammoniaks, durch deren Abziehen von der hinzugefügten Ammoniakmenge sich die frei gebliebene ergibt.

In der folgenden Tabelle seien die Konzentrationen in Gramm-molekulargewichten pro Liter der Magnesiumsalze, Ammoniumsalze und des Ammoniaks, die sich in den mit Magnesiahydrat in Gleichgewicht stehenden Lösungen finden, mitgeteilt. Die Kolumne der Magnesiumsalzkonzentrationen ist einfach mit Mg bezeichnet, ebenso die der Ammoniumsalzkonzentrationen mit  $H_4N$ . Die Bedeutung der Zahlen der vierten Kolumne soll weiter unten erörtert werden.

#### Magnesiumnitrat.

Mg	$H_3N$	$H_4N$	$C \times 10^4$
0.0811	0.0181	0.00736	[4.02]
0.0693	0.0167	0.0088	3.21
0.0427	0.03736	0.01354	3.50
0.0421	0.0357	0.0152	3.16
0.0383	0.0194	0.00604	3.85
0.0224	0.04125	0.00965	3.78
0.0167	0.0626	0.01376	3.58
0.0159	0.0610	0.0154	3.21



Magnesiumchlorid.

Mg	H <sub>3</sub> N	H <sub>4</sub> N	C × 10 <sup>4</sup>
0.03762	0.0189	0.00655	3.46
0.03746	0.0193	0.00615	3.65
0.02336	0.0414	0.0095	3.89
0.0219	0.0394	0.0115	3.26
0.01865	0.2209	0.0479	3.74
0.00849	0.0662	0.0101	3.64
0.008415	0.0658	0.0105	3.52

Magnesiumsulfoeyanat.

Mg	H <sub>3</sub> N	H <sub>4</sub> N	C × 10 <sup>4</sup>
0.0281	0.02027	0.0059	3.53
0.0162	0.04123	0.01111	3.09
0.00594	0.06713	0.01138	3.01
0.00409	0.07375	0.01001	3.01
0.00305	0.07850	0.00873	3.19

Magnesiumacetat.

Mg	H <sub>3</sub> N	H <sub>4</sub> N	C × 10 <sup>4</sup>
0.04498	0.02087	0.0053	[4.52]
0.0246	0.04158	0.01076	3.65
0.00901	0.06655	0.01196	3.33
0.00495	0.07716	0.01009	3.37

Magnesiumsulfat.

Mg	H <sub>3</sub> N	H <sub>4</sub> N	C × 10 <sup>4</sup>
0.2352	0.0325	0.0198	[4.38]
0.1084	0.0499	0.0286	3.52
0.0802	0.0546	0.02915	3.34
0.0699	0.0612	0.02602	3.71
0.0203	0.0421	0.01022	3.57
0.0064	0.0747	0.00905	3.86

Was die Versuchstemperatur betrifft, so sind die auf Magnesiumchlorid und Magnesiumnitrat bezüglichen Bestimmungen bei 10° ausgeführt worden, während die übrigen für eine Temperatur von 16—17° gelten.

#### Schlussfolgerungen aus den Versuchsergebnissen.

Die Zahlen der obigen Tabelle dürften zur Genüge die Unhaltbarkeit der Doppelsalztheorie darlegen. Denn einen anderen Sinn kann sie wohl schwerlich haben, als daß jedes Magnesiumsalz sich mit einem entsprechenden Ammoniumsalz zu einem Doppelsalze mit ganz bestimmter Zusammensetzung verbindet, welches von Ammoniak nicht angegriffen werden soll. Beim succesiven Zusatz von Ammoniak zu einer Anfangs von Ammoniumsalz freien Lösung eines Magnesiumsalzes, sollte demnach das hinzugefügte Ammoniak zunächst vollständig verbraucht werden, bis das entstandene Ammoniumsalz genügt, das in Lösung rückständige Magnesiumsalz zu binden, nachher aber sollte das weiterhin zugesetzte Ammoniak keine ersichtliche Wirkung mehr hervorbringen.

Allein keine dieser Folgerungen der älteren Anschauung trifft zu. Denn sämtliche untersuchten Lösungen enthielten beträchtliche Mengen freies Ammoniak, die sogar das mehrfache von den in Ammoniumsalz übergegangenen betrugen, ohne daß von irgend einem konstanten Verhältnis zwischen den in Lösung sich befindenden Mengen Ammonium- und Magnesiumsalz die Rede sein kann. Dies Verhältnis kann, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, innerhalb weiter Grenzen wechseln. Beim Magnesiumchlorid z. B. habe ich von 6.09 bis 0.390 Moleküle  $\text{MgCl}_2$  auf 1 Molekül  $\text{H}_4\text{NCl}$  gefunden, während das zugleich vorhandene freie Ammoniak respektive 3.14 und 4.61 Moleküle betrug. Und doch sind diese Zahlen noch keine Grenzwerte für das Verhältnis zwischen den Mengen Ammoniumsalz und Magnesiumsalz, die in Lösung neben Ammoniak existieren können. Ich habe mich durch qualitative Versuche davon überzeugt, daß dies Verhältnis noch viel mehr variieren kann, indessen auf quantitative Bestimmungen an solchen Lösungen, worin die Konzentration irgend eines Bestandteils zu groß würde, verzichtet, da in diesen Fällen keine so einfachen Verhältnisse wie in den verdünnteren Lösungen zu erwarten wären.

In der eben erörterten Beziehung besteht auch kein prinzipieller Unterschied zwischen den verschiedenen untersuchten Magnesiumsalzen, indem das Nitrat, das Acetat und das Sulfocyanat, von

denen keine Doppelsalze bekannt sind, sich nicht anders als das Chlorid und das Sulfat verhalten.

Vergegenwärtigen wir uns jetzt den Vorgang zwischen einem Magnesiumsalz und Ammoniak im Sinne der Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Gemäfs dieser Theorie sind die Ammoniumsalze sowie die Magnesiumsalze in ihren wässerigen Lösungen zum grofsen Teil, in sehr verdünnten Lösungen sogar gröfstenteils in die freien Ionen dissoziiert, wogegen das Ammoniak nur schwach in Ammonium und Hydroxyl dissoziiert ist. Gemäfs dem Massenwirkungsgesetze wird die Dissoziation durch Hinzufügung eines der Dissoziationsprodukte vermindert. Durch Hinzusetzung eines Ammoniumsalzes, also Vermehrung der Konzentration der Ammoniumionen, wird also die Dissoziation des Ammoniaks zurückgehen, somit die Konzentration der Hydroxylionen vermindert werden.

Schon bei einem mäfsigen Zusatz kann diese Verminderung so weit gehen, dafs die dissoziierte Ammoniakmenge neben der undissoziierten praktisch vernachlässigt werden kann.

Da das Magnesiahydrat eine starke Basis und auferdem äufserst schwer löslich ist, wird man es auch in seiner gesättigten wässerigen Lösung praktisch als völlig dissoziiert in Magnesium und Hydroxyl annehmen können.

Beim Zusatz von Ammoniak zu einer Magnesiumsalzlösung wird es offenbar von den Konzentrationen der Magnesium- und Hydroxylionen in der zunächst entstehenden Mischung abhängen, ob sie sich miteinander in dem Mafse zu Magnesiahydrat verbinden, dafs ein Niederschlag entsteht. Bei einer gewissen Konzentration der Magnesiumionen mufs die der Hydroxylionen einen gewissen Betrag erreichen, damit sich Magnesia abscheidet. Die Konzentration der Hydroxylionen ist aber unter sonst gleichen Verhältnissen um so geringer, je mehr Ammoniumionen zugegen sind. Es ist also möglich, durch Zusatz von Ammoniumsalz die Dissoziation des Ammoniaks derart zu vermindern, dafs die Menge der freien Hydroxylionen nicht mehr genügt, um sich mit den Magnesiumionen zu fällbarem Magnesiahydrat zu verbinden.

Der mathematischen Behandlung der eben erörterten Verhältnisse stellt sich die Schwierigkeit entgegen, dafs die Berechnung des Dissoziationsgrades eines Neutralsalzes noch nicht zuverlässig ausführbar ist. Da ich zu meinen Bestimmungen ziemlich verdünnte Lösungen angewandt habe, dürfte es wenigstens als eine erste Annäherung zulässig sein, die Ammoniumsalze und Magnesiumsalze als



völlig dissoziiert anzunehmen, so daß die Ionenkonzentration des Ammoniums und des Magnesiums einfach gleich den Konzentrationen des Ammoniumsalzes und des Magnesiumsalzes gesetzt werden. Ebenso nehmen wir an, daß die dissoziierte Ammoniakmenge neben der undissoziierten vernachlässigt werden kann. Der hierdurch begangene Fehler dürfte den unvermeidlichen Bestimmungsfehler kaum übersteigen. Bei der Vernachlässigung der undissoziierten Salzmen gen wird dies nicht der Fall sein, doch werden sich die beim Ammoniumsalz und beim Magnesiumsalz begangenen Fehler in der Schlufsgleichung zum Teil aufheben. Bilden wir also jetzt die GULDBERG-WAAGE'schen Gleichungen für das Gleichgewicht, indem wir die Konzentrationen der in Betracht kommenden Molekül gattungen einfach mit ihren chemischen Symbolen bezeichnen.

Für das Gleichgewicht des Ammoniaks gegen Ammonium und Hydroxyl gilt die Gleichung:

$$\text{Am} \times \text{OH} = k \times \text{H}_3\text{N}, \quad (1)$$

wobei  $k$  die Dissoziationskonstante des Ammoniaks bezeichnet.

Für das Gleichgewicht des Magnesiahydrats gegen die Lösung haben wir:

$$\text{Mg} \times (\text{OH})^2 = K, \quad (2)$$

indem  $K$  eine von der Löslichkeit des Magnesiahydrats abhängige Konstante bedeutet. Bezeichnet  $C$  die Konzentration des Magnesiahydrats in einer gesättigten wässerigen Lösung, so ist darin die Konzentration der Magnesiumionen  $C$  und die der Hydroxylionen  $2C$ , da das Magnesiumion von zwei Hydroxylionen begleitet sein muß, und wir vollständige Dissoziation voraussetzen. Es muß nun für diese Lösung die Gleichung bestehen:

$$C \times (2C)^2 = K, \quad (3)$$

wobei  $K$  denselben Wert wie in Gleichung (2) haben muß. Aus den Gleichungen (2) und (3) folgt zunächst:

$$\text{Mg} \times (\text{OH})^2 = 4C^3. \quad (4)$$

Durch Elimination der Konzentration des Hydroxyls zwischen den Gleichungen (1) und (4) und Auflösung in Bezug auf  $C$  erhalten wir schließ lich:

$$C = \sqrt[3]{\text{Mg} \times \left( \frac{\text{H}_3\text{N} \times k}{2 \times \text{Am}} \right)^2} \quad (5)$$

Die Rechnung führt somit zu einer Beziehung zwischen den Konzentrationen der in Lösung befindlichen Substanzen und die Löslichkeit des Magnesiahydrats in reinem Wasser.

Die in der vierten Kolumne unter  $C \times 10^4$  der obigen Tabelle aufgeführten Zahlen sind die aus den experimentell gefundenen betreffenden Substanzkonzentrationen berechneten Werte der Kubikwurzel multipliziert mit  $10^4$ . Als Wert für  $k$  ist die von BREDIG<sup>1</sup> gefundene Zahl 0.000023, die freilich für die Temperatur 25° gültig ist, angenommen. Die genannten Zahlen sollen also gemäß ihrer Bedeutung eine Konstante darstellen. Dies ist auch unverkennbar der Fall, wenn auch die Schwankungen nicht unbeträchtlich scheinen können. An diesen dürften nicht allein Versuchsfehler im gewöhnlichen Sinne Schuld sein. Von erheblich größerem Einfluß glaube ich ist der Umstand, daß die hydratische Magnesia ihren physikalischen Zustand mit der Zeit ändert, so daß es schwer hält, die Lösungen in völlig konstantem Gleichgewicht mit dem Niederschlag zu bekommen.

Die rechnerische Vernachlässigung der undissoziierten Salzmenngen wird dazu beitragen, daß die Zahlen als Ausdrücke für die Löslichkeit der Magnesia durchschnittlich zu hoch sind. Sicher zu hoch sind die an den konzentriertesten Lösungen des Nitrats, des Acetats und des Sulfats erhaltenen Werte, die in der Tabelle eingeklammert sind.

Bemerkenswert scheint es mir, daß die Zahlen von den Anionen wesentlich unabhängig sind, wie es auch die Theorie der elektrolitischen Dissoziation verlangt.

Von einigem Interesse scheint es die mehrerwähnten Zahlen mit dem direkt gefundenen Werte der Löslichkeit der Magnesia in Wasser zu vergleichen.

Nach FRESSENIUS<sup>2</sup> löst sich ein Gewichtsteil Magnesia (als wasserfreies Oxyd gerechnet) in 55368 Teilen kaltem oder heißem Wasser. In Grammolekülen pro Liter umgerechnet entspricht dies einer Löslichkeit von  $4.47 \times 10^{-4}$ . Nach FYFE<sup>3</sup> löst sich 1 Teil Magnesiahydrat in 55142 Teilen Wasser von 15° und 36000 Teilen kochendem Wasser. Danach wäre die Löslichkeit in Grammolekülen pro Liter bei 15°  $3.11 \times 10^{-4}$ , was, vielleicht zufällig, mit meinen Zahlen recht gut übereinstimmt.

Die Angabe von BINEAU,<sup>4</sup> daß 1 Teil Magnesia in 100000 bis 200000 Teilen Wasser löslich ist, kann offenbar nur beanspruchen

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 13, 289.

<sup>2</sup> *Ann. Chem.* 59, 117.

<sup>3</sup> DAMMER, *Handb. d. anorg. Chemie* (II) 2, 416.

<sup>4</sup> GRAHAM-OTTO, *Lehrb. d. anorg. Chemie.*

die Größenordnung der Löslichkeit anzugeben. Nimmt man erstere Zahl als richtig an, wäre die Löslichkeit auf Grammmoleküle in Liter bezogen  $2.48 \times 10^{-4}$ .

In neuerer Zeit haben F. KOHLRAUSCH und F. ROSE<sup>1</sup> Löslichkeitsbestimmungen an sogenannten unlöslichen Substanzen durch Messung der Leitfähigkeiten ihrer gesättigten Lösungen ausgeführt. Das Leitvermögen einer gesättigten Lösung von Magnesiahydrat wurde bei  $10^{\circ}$  zu  $71 \times 10^{-10}$  und bei  $18^{\circ}$  zu  $83 \times 10^{-10}$  gefunden. Nehmen wir mit BREDIG<sup>2</sup> als Wanderungsgeschwindigkeit für  $\frac{1}{2}$  Mg bei  $25^{\circ}$  die Zahl  $58 \times 10^{-7}$  an, so folgt als Wert für die molekulare Leitfähigkeit des Magnesiahydrats bei  $25^{\circ}$

$$\mu_{25} = 2 \times (58 + 170) \times 10^{-7} = 456 \times 10^{-7}$$

woraus, wenn als Temperaturkoeffizient 0.019 angenommen wird, die mol. Leitfähigkeiten bei  $18^{\circ}$  und  $10^{\circ}$  zu resp.

$$\mu_{18} = 402.5 \times 10^{-7} \text{ und } \mu_{10} = 341 \times 10^{-7}$$

sich berechnen. Es folgen hieraus die Löslichkeiten

$$C_{18} = 2.06 \times 10^{-4} \text{ und } C_{10} = 2.08 \times 10^{-4}.$$

Wenn auch die Löslichkeit der Magnesia von den oben zitierten Forschern nicht unerheblich verschieden gefunden worden ist, stimmen die Resultate jedoch sämtlich der Größenordnung nach mit dem Ergebnis der obigen Untersuchung überein, in einem Falle ist sogar die Übereinstimmung sehr befriedigend zu nennen. Doch darf wohl dem letzteren Umstand kein allzu großes Gewicht beigelegt werden. Eine genaue numerische Übereinstimmung ist nämlich kaum zu erwarten, da wie schon bemerkt die Annahme der vollständigen Dissoziation der Magnesiumsalze unzutreffend ist, und also die Werte der Gleichgewichtskonstante durchschnittlich zu hoch sind.

Außerdem sind noch folgende Umstände zu berücksichtigen, die eine Abweichung von den direkt gefundenen Löslichkeitswerten veranlassen können.

Es ist sicherlich nicht gleichgültig, ob das Magnesiahydrat aus gebrannter Magnesia und Wasser oder durch Fällung dargestellt ist. Die Bestimmung von FRESSENIUS ist mit gebrannter Magnesia ausgeführt, wie aber die von den anderen Forschern benutzten Magnesiaprobe erhalten sind, habe ich nicht angegeben gefunden.

Ferner kann der Gleichgewichtszustand zwischen dem Magnesia-

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 234.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 242.



hydrat und der ammoniakalischen Lösung von der Temperatur beeinflusst werden, und zwar aus zwei Ursachen.

Erstens kann die Löslichkeit der Magnesia sich mit der Temperatur verändern. FRESSENIUS konnte keinen Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit bemerken, wogegen FYFE eine beträchtliche Steigerung der Löslichkeit in der Wärme erhielt. KOHLRAUSCH und ROSE erhielten dieselbe Löslichkeit bei 10° und 18°.

Da die direkten Löslichkeitsbestimmungen des Magnesiahydrats ziemlich unsicher sind, gilt dasselbe natürlich in noch höherem Grade von den Bestimmungen der Veränderlichkeit der Löslichkeit mit der Temperatur. Auf theoretischem Wege ist es indessen möglich, die Frage mit einiger Sicherheit zu entscheiden. Bezeichnet  $C$  die Konzentration,  $q$  die molekulare Lösungswärme,  $T$  die absolute Temperatur,  $i$  die Zahl der Ionen, die aus einem Molekül entstehen, und  $\ln$  der natürliche Logarithmus, so haben wir die bekannte Gleichung:

$$\frac{d \ln C}{dT} = \frac{q}{2 i T^2}$$

Die Lösungswärme der Magnesia entzieht sich zwar der direkten Bestimmung. Ihre Berechnung ist aber aus der Neutralisationswärme möglich, vollständige Dissoziation in der wässrigen Magnesia-lösung vorausgesetzt. Denn der Neutralisationsvorgang einer völlig dissoziierten Basis mit einer ebenfalls völlig dissoziierten Säure besteht lediglich in der Bildung von Wasser aus Wasserstoff- und Hydroxylionen. Es müssen somit die Neutralisationswärmen äquivalenter Mengen Magnesia und Kali in wässriger Lösung vollkommen gleich sein. Der Unterschied zwischen den Neutralisationswärmen von zwei Molekülen Kali in verdünnter Lösung und einem Molekül festem Magnesiahydrat ist also gleich der Lösungswärme des letzteren.

Nach THOMSEN<sup>1</sup> ist nun die Neutralisierungswärme des Magnesiahydrats von derjenigen der äquivalenten Menge Kali in verdünnter Lösung nicht merklich verschieden. Die Lösungswärme des Magnesiahydrats wäre also gleich Null oder wenigstens sehr gering. Daraus folgt gemäß der eben angeführten Gleichung, daß die GröÙe  $\frac{d \ln k}{dT}$  von Null nicht erheblich verschieden sein kann, also die Konzentration der gesättigten Magnesialösung sich nicht merklich mit der Temperatur verändert.

<sup>1</sup> A. NAUMANN, *Lehr- u. Handbuch d. Thermochemie* (Braunschw. 1882) S. 369.

Die zweite Ursache, die auf den Gleichgewichtszustand verändernd einwirken könnte, wäre die Veränderung der Dissoziationskonstante des Ammoniaks mit der Temperatur. Diese Konstante ist von der Gleichung:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

abhängig, wo  $q$  die molekulare Dissoziationswärme des Ammoniaks bedeutet.

Der Wert von  $q$  ist nun, wie sich aus dem nicht unbeträchtlichen Unterschied zwischen den Neutralisationswärmen des Kalis und des Ammoniaks ergibt, eine keineswegs zu vernachlässigende Gröfse. Da  $q$  eine positive Gröfse ist, muß die Konstante  $k$  mit steigender Temperatur zunehmen. Der BREDIG'sche Wert 0.000023 ist folglich für meine Versuchstemperaturen zu hoch, also trägt auch diese Ursache dazu bei, daß meine oben berechneten Werte der Gleichgewichtskonstante etwas höher als der wahre Wert der Löslichkeit der Magnesia sein sollen.

Da ich nicht sowohl eine genaue Bestimmung der Löslichkeit der Magnesia als vielmehr die Feststellung der Existenz eines normalen Gleichgewichtszustandes in den ammoniakalischen Magnesiumsalzlösungen beabsichtigt habe, habe ich es vorgezogen, einfach den BREDIG'schen Wert für  $k$  zu benutzen, zumal die Berechnung dieser Gröfse durch obige thermodynamische Gleichung für niedrigere Temperaturen etwas unsicher wäre, und eine genaue numerische Vergleichung der Resultate mit den wahren Werten der Löslichkeit der Magnesia wie gesagt zur Zeit nicht möglich ist.

Immerhin dürfte aus der obigen Untersuchung hervorgehen, daß zur Erklärung der Nichtfällbarkeit des Magnesiums durch Ammoniak aus einer ammoniumsalzhaltigen Magnesiumsalzlösung weder die Annahme der Existenz eines Doppelsalzes noch die irgend welcher komplexen Ionen nötig ist.

Die Erscheinungen sind vielmehr ganz ungezwungen durch die Wechselwirkung zwischen dem Ammoniumsalz und dem Ammoniak zu erklären, die ganz dieselbe ist wie in dem bekannten Beispiele in der chemischen Kinetik, wo sie eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat.

*Lund, Universitätslaboratorium, November 1895.*

Bei der Redaktion eingegangen am 9. November 1895.

## Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen.

Von

S. M. JÖRGENSEN.

### VII. Mitteilung.

In der berühmten Abhandlung von GIBBS und GENTH über die Kobaltbasen<sup>1</sup> finden sich ein paar Verbindungen aufgeführt, welche noch unaufgeklärt dastehen. Die eine, das sogenannte *Acid oxalosulfate of purpureocobalt*, wurde dargestellt bei mehrstündigem Kochen von Pentammin-Roseosulfat mit einem Überschuss von Oxalsäurelösung. Beim Stehen krystallisieren dann hellziegelrote undeutliche Nadeln von der Zusammensetzung  $10\text{NH}_3, \text{Co}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3, 2\text{C}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ . Sie lösen sich unzersetzt in heißem Wasser. Die Lösung reagiert sauer, wird weder durch Ammoniumoxalat noch durch Kobaltidcyankalium gefällt und giebt beim Kochen mit Salzsäure Chloropurpureokobaltchlorid. Wird die Lösung des Salzes eben mit verdünntem Ammoniak neutralisiert, so werden beim Verdunsten schön rote Prismen eines neutralen Salzes abgeschieden. Das so gebildete *Neutral oxalosulfate of purpureocobalt* ist schwer löslich, schmeckt rein salzig, nicht sauer, und zersetzt sich leicht beim Kochen. Aus den Analysen schliessen die Verf., daß die Zusammensetzung  $10\text{NH}_3, \text{Co}_2\text{O}_3, \text{SO}_3, \text{C}_2\text{O}_3, 7\text{H}_2\text{O}$  ist. Die Verf. deuten an, daß diese zwei Salze Typen einer ganz neuen Salzklasse repräsentieren, sprechen sich aber nicht näher über ihre Konstitution aus.

Später, 1876, kommt GIBBS<sup>2</sup> auf diese Verbindungen zurück.

Er giebt nun der letzten die Formel  $(\text{Co}_2 \cdot 10\text{NH}_3) \overset{\text{O}}{\text{SO}_4} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , indem er sie als ein basisches Roseosalz auffasst, wesentlich weil sie direkt aus Roseosulfat gebildet wurde. Von dem sauren Salze meint er jetzt,

<sup>1</sup> *Researches of the ammonio-cobalt bases*, pag. 32 (Washington 1856, Smithson. contrib.).

<sup>2</sup> *Proc. Amer. Acad. of Arts and Sc.* 11, 21.



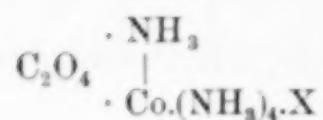
dafs es möglicherweise  $(\text{Co}_2 \cdot 10\text{NH}_3) \cdot (\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  oder vielleicht eher  $(\text{Co}_2 \cdot 10\text{NH}_3) \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sei. Jedenfalls führt er es unter den Roseosalzen auf.

Gleichzeitig stellte nun GIBBS beim Kochen von Roseooxalat mit überschüssiger Oxalsäure und Erkaltenlassen der Lösung granatrote Krusten prehnitähnlicher Krystalle dar von der Zusammensetzung  $(\text{Co}_2 \cdot 10\text{NH}_3)(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , und beim Fällen von neutralem Roseooxalat mit Natriumplatinchlorid erhielt er einen roten Niederschlag, der aus heifsem Wasser leicht umkrystallisiert werden kann und dann Gruppen kleiner Nadeln darstellt, ziemlich löslich selbst in kaltem Wasser ist, und nach einer Platin- und Chlorbestimmung die Formel  $(\text{Co}_2 \cdot 10\text{NH}_3) \cdot (\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{PtCl}_6$  hat.

Hierzu mufs nun bemerkt werden: betreffend das saure oxalschwefelsaure Salz, dafs es kaum ein Roseosalz sein kann, wenn seine Lösung durch Kobaltidcyankalium nicht gefällt wird (in der That wird eine Lösung von Roseooxalat in kalter Oxalsäurelösung durch Kobaltidcyankalium fast vollständig gefällt); betreffend das neutrale oxalschwefelsaure Salz, dafs weder Oxalsäure noch Wasser direkt bestimmt worden sind, und dafs die Formel  $(\text{Co}_2 \cdot 10\text{NH}_3) \cdot (\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  genau dieselbe Molekülzahl zeigt wie das oben angeführte basische Salz von GIBBS, indem  $\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = 142 = \text{O} + 7\text{H}_2\text{O}$ , so dafs die gefundenen Zahlen (für Co,  $\text{SO}_3$  und N) beiden Formeln gleich gut entsprechen; schliesslich dafs dem sauren Roseooxalat und dem oben genannten Platinchloriddoppelsalz die 2 Mol. Wasser fehlen, welche sich in allen anderen Pentamminroseosalzen (mit  $\text{Co}_2$ ) vorfinden, sowie dafs das Platinchloriddoppelsalz aus dem neutralen Roseooxalat dargestellt sein soll, während doch letzteres fast ganz unlöslich in Wasser ist und die äufserst schwach gefärbte Lösung, wie vorauszusehen war, durch Natriumplatinchlorid nicht gefällt wird.

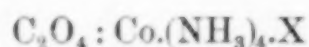
Bei dieser Sachlage und von anderen Überlegungen geleitet, habe ich es zweckmäfsig gefunden, nicht nur die genannten Salze, sondern auch die Einwirkung der Oxalsäure auf andere Reihen von Kobaltammoniaksalzen näher zu untersuchen. Es hat sich dabei ergeben, dafs das saure Oxalosulfat von GIBBS und GENTH das saure

Sulfat einer Reihe Oxalopurpureosalze darstellt, welche die allgemeine Formel



haben und somit ganz den von mir früher<sup>1</sup> dargestellten Sulfatopurpureokobaltsalzen entsprechen, indem der divalente Oxalsäurerest, obwohl gleichzeitig an Kobalt und an Ammoniak gebunden, nicht durch Kalksalze angezeigt wird; — daß das neutrale Oxalosulfat von GIBBS und GENTH nicht die von ihnen angenommene Zusammensetzung hat, sondern das neutrale Oxalopurpureosulfat darstellt, welches dieselbe Molekularformel hat, so daß ihre Analysen vollständig richtig sind; — daß das saure Roseooxalat von GIBBS ein saures Oxalopurpureooxalat darstellt, während sein Oxalo-Platinchlorid nicht mit Roseokobalt-Oxalat-Platinchlorid identisch ist.

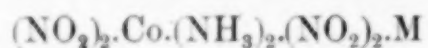
Ferner wird unten eine sehr schöne, äußerst krystallisationsfähige Reihe Tetrammin-Oxalopurpureosalze von der allgemeinen Formel:



beschrieben. — Dichrokobaltchlorid liefert, auf geeignete Weise mit Oxalsäure behandelt, ein indigblaues, krystallinisches Chloridoxalat, mit nur 1 At. Chlor, und Ammonium-Diamminkobaltnitrit eine sehr eigentümliche Reihe Nitrodiamminkobaltoxalate von der allgemeinen Formel:



deren Bildungsweise und Existenz in hohem Grade die von mir angenommene Konstitution der Diamminkobaltnitrite als

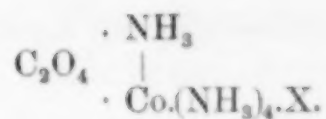


bestärken, indem sie zeigen, daß die 4 Nitrogruppen dieser Salzreihe zwei und zwei verschieden gebunden sind.

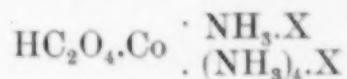
### Von den Pentammin-Oxalopurpureokobaltsalzen.

Mehrere dieser Salze entstehen beim Kochen der Pentamminroseosalze mit Oxalsäurelösung, andere beim Fällen der Lösung, welche man erhält durch Kochen von Roseooxalat mit Oxalsäure mittels verschiedener Säuren. Ihre allgemeine Formel ist

<sup>1</sup> *Journ. pr. Chem.* [2] 31, 262 (1885).



Doch sind sie sehr geneigt, saure Salze zu bilden, was vermutlich durch die eigentümliche Stellung der einen Ammoniakgruppe bewirkt wird, indem die sauren Salze wohl als



aufzufassen sind. Bei Neutralisation mit verdünntem Ammoniak gehen die sauren Salze in neutrale über. Nur ganz unvollständig verlieren sie die freie Säure beim Auflösen in Wasser und Fällen mit Weingeist.

**Saures Sulfat.**  $\text{C}_2\text{O}_4 \cdot (\text{Co}, 5\text{NH}_3) \cdot \text{SO}_4 \text{H}, \text{H}_2\text{O}$ . Das Salz von GIBBS und GENTH wird erhalten beim Auflösen von 5 g Roseosulfat mit 5 g krystallisierter Oxalsäure in 50 ccm warmem Wasser und Eindampfen der filtrierten Lösung in einem Becherglas auf dem Wasserbade bis etwa 25 ccm. Nach 24 Stunden hat sich dann eine blättrige ziegelrote Krystallmasse abgeschieden. Nach Abgießen der Mutterlauge wird die Masse zerquetscht und mit Weingeist von 95 % bis zu klarem Dekantat gespült, dann mit absolutem Alkohol bis zu oxalsäurefreiem Filtrat gewaschen und sogleich neben Vitriolöl getrocknet. Ausbeute 3.6 g.

0.4929 g (neben Vitriolöl getr.) verloren bei 95° 0.0263 g und nahmen beim Stehen über Wasser dieselbe Wassermenge (gef. 0.0268 g) auf. Beim schwachen Glühen blieben 0.2195 g  $\text{CoSO}_4$ , welche nicht das Gewicht änderten beim Befeuchten mit konz. Schwefelsäure und erneutem Glühen.

0.4296 g (einer anderen Darstellung) verloren bei 95° 0.0228 g und hinterließen beim schwachen Glühen 0.1912 g  $\text{CoSO}_4$ .

		Rechnung:	Gefunden:		GIBBS u. GENTH fanden:
Co	59	17.00	16.97	16.94	16.97
SO <sub>3</sub>	80	23.06	23.04	22.97	23.49 23.50
H <sub>2</sub> O	18	5.19	5.34	5.31	
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	20.75			20.88
5N	70	20.17			19.78

Bisweilen erhält man bei derselben Darstellungsweise dasselbe Salz mit 2 Mol. Wasser. Wahrscheinlich war es dann erst in der Kälte auskrystallisiert.

0.4976 g (neben Vitriolöl getr., wo das lufttrockene nur Spuren verloren hatte) verloren bei 95° 0.0485 g und hinterließen beim schwachen Glühen



0.2121 g  $\text{CoSO}_4$ , welche nach Befeuchten mit konz. Schwefelsäure und erneutem Glühen 0.2119 g wogen.

Dasselbe Salz wird erhalten beim Auflösen von 1 g des sauren Oxalats in 100 ccm kaltem Wasser und Versetzen der Lösung mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und dann mit etwa 160 ccm Weingeist von 95% in Anteilen, wobei sich das Salz fast vollständig abscheidet als voluminöser, blättrig krystallinischer, rosa-chamois gefärbter Niederschlag.

0.4112 g (neben Vitriolöl getr., wo das lufttrockene nur Spuren verlor) verloren bei 95° 0.0394 g und hinterließen beim Glühen 0.1756 g  $\text{CoSO}_4$ .

Am leichtesten wird das Salz erhalten beim Auflösen von 1 g Roseooxalat und 0.4 g Oxalsäure in 25 ccm siedendem Wasser, Erhitzen der Lösung etwa eine halbe Stunde im Wasserbade, Erkaltenlassen, Versetzen mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und dann in kleinen Anteilen mit 50—60 ccm Weingeist von 95%. Ausbeute 1.1 g (Rechn. 1.17). Das Filtrat ist nur sehr schwach gefärbt.

0.4405 g (neben Vitriolöl) verloren bei 95° 0.0426 g und ergaben 0.1874 g  $\text{CoSO}_4$ .

0.4308 g (desgl.) verbrauchten nach Kochen mit Natron etc. 13.00 ccm Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.64035 g  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

		Rechnung:	Gefunden:		
Co	59	16.19	16.21	16.25	16.19
$\text{SO}_3$	80	21.92	21.92	21.99	21.96
$\text{C}_2\text{O}_3$	72	19.73			19.32
$2\text{H}_2\text{O}$	36	9.86	9.75	9.56	9.67

Das bei 95° getrocknete Salz gab nach dem Lösen in kaltem Wasser dieselben Reaktionen wie das lufttrockne. Beim Erwärmen mit halbkonzentrierter Salzsäure löst das Salz sich mit violetter Farbe; gleichzeitig scheidet sich Chloropurpureochlorid ab, und kühlt man jetzt ab, so wird fast alles Kobalt in dieser Gestalt abgeschieden, so daß die obenstehende Flüssigkeit fast farblos erscheint. Verdünnte Bromwasserstoffsäure verhält sich analog. Kaltes konz. Ammoniak löst es fast gar nicht. Selbst das gefällte Salz färbt kaum die Flüssigkeit.<sup>1</sup> Beim Kochen mit verdünntem Ammoniak löst das Salz sich allmählich, geht aber nicht in Roseosalz über. Die abgekühlte

<sup>1</sup> In dieser Beziehung verhält sich das Salz somit genau wie saures Sulfatopurpureokobaltsulfat (vergl. *Journ. pr. Chem.* [2] 31, 267 o.).

Lösung wird durch sehr überschüssige konz. Salpetersäure oder Salzsäure nicht gefällt. Mit konz. Bromwasserstoffsäure entsteht wohl beim Stehen eine fast vollständige Fällung; dieselbe besteht aber nach Waschen mit Weingeist bis zu absolut säurefreiem Filtrat aus saurem Oxalopurpureobromid.

Das saure Oxalosulfat löst sich in etwa 100 T. kaltem Wasser. Die Lösung reagiert sauer und giebt nach Zusatz von Salzsäure mit Baryumchlorid einen reichlichen Niederschlag. Dagegen wird sie durch Calciumacetat selbst nach 24stündigem Stehen nicht gefällt.

Die kalt gesättigte Lösung wird durch:

Halbkonzentrierte Salzsäure nicht gefällt, auch nicht nach reichlichem Zusatz von Weingeist.

Halbkonzentrierte Bromwasserstoffsäure fällt nicht, aber nach reichlichem Zusatz von Weingeist in Anteilen bildet sich allmählich ein zinnoberroter, krystallischer Niederschlag von unter dem Mikroskope kleinen, aber scharf ausgebildeten Oktaedern und Prismen.

Jodkaliumlösung oder festes Jodkalium fällt nicht. Verdünnte Jodwasserstoffsäure fällt auch nicht, aber beim Zusatz von wenig Weingeist entsteht bald eine Trübung, welche sich allmählich zu einem orangeroten Niederschlag von sehr kleinen oktaëdrischen Krystallen ansammelt.

Verdünnte Salpetersäure fällt nicht. Zusatz von etwas Weingeist bringt reichlichen, rotgelben, sicherlich amorphen Niederschlag hervor. Festes Ammoniumnitrat fällt nicht.

Kieselflufssäure fällt nicht, aber auf Zusatz von wenig Weingeist fast vollständig. Der Niederschlag ist blaßrot und zeigt unter dem Mikroskop ziemlich lange, dünne, häufig zu Bündeln und Sternen verwachsene Nadeln.

Wasserstoffplatinchlorid fällt sehr bald fast ganz vollständig. Der rötlich-chamoisfarbene Niederschlag zeigt unter dem Mikroskop flache spitze Nadeln gewöhnlich mit konvexen Seiten, häufig zu Rosetten vereinigt.

Wasserstoffgoldchlorid giebt beim Stehen einen ähnlichen glänzenden rötlichgelben Niederschlag von sehr dünnen rektangulären und rhombischen Blättchen, nicht selten mit konvexen Seiten, dann aber breiter als die des Platinsalzes.

Natriumquecksilberchlorid giebt beim längeren Stehen eine ziemlich vollständige rote Fällung. Unter dem Mikroskop verästelte Aggregate schlecht ausgebildeter Prismen.

Kaliumdichromat giebt beim Stehen einen orangeroten krystallinischen Niederschlag von feinen, zu stark eingeschnürten Garben vereinigten Nadeln.

Normales Sulfat.  $[\text{C}_2\text{O}_4(\text{Co}, 5\text{NH}_3)]_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Löst man 2 g saures Sulfat in 200 ccm kaltem Wasser, neutralisiert die Lösung mit ganz verdünntem Ammoniak und versetzt dann mit etwa 100 ccm Weingeist von 95% in Anteilen, so erhält man einen reichlichen rosenroten Niederschlag von mikroskopischen, sehr kleinen Nadeln, dieselben sind zuerst mit verdünntem (1:2), zuletzt mit starkem Weingeist zu waschen. Die Fällung ist nicht ganz vollständig, doch ist die Ausbeute an lufttrocknem Salze 1.5 g. Das Salz ist ziemlich schwer löslich, schwerer löslich als das saure Sulfat. Die Lösung reagiert neutral und giebt mit Natriumplatinchlorid oder Natriumgoldchlorid dieselben Niederschläge wie das saure Salz. Sie wird sofort durch Baryumchlorid, nicht aber durch Calciumchlorid, selbst nicht nach 24stündigem Stehen, gefällt.

0.4490 g verloren neben Vitriolöl, anfangs schnell, schliesslich langsam 0.0390 g und dann nur schwache Spuren in 5 Stunden bei 100°. Nach Kochen mit Natron etc. wurden 16.5 ccm Chamäleonlösung verbraucht, deren 100 ccm = 0.64035 g  $\text{C}_2\text{O}_3$ . Ausserdem wurden 0.2294 g  $\text{CoSO}_4$  erhalten.

0.4444 g verloren in 5 Stunden bei 100° 0.0384 g und wogen nach 12stündigem Stehen neben Wasser wieder 0.4447 g. Alles Wasser wurde somit wieder aufgenommen.

		Rechnung:	Gefunden:	GIBBS und GENTH fanden:	
2Co	118	19.22	19.45	19.23	
2 $\text{C}_2\text{O}_3$	144	23.45	23.69		
3 $\text{H}_2\text{O}$	54	8.79	8.75	8.64	
$\text{SO}_3$	80	13.03			13.12
10N	140	22.80			22.83.

Saures Oxalat,  $[\text{C}_2\text{O}_4(\text{Co}, 5\text{NH}_3)]_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Das Salz wurde ganz wie das saure Sulfat dargestellt, aus 4 g Roseoxalat und 5 g Oxalsäure; zunächst wurde, um das Salz mit dem von GIBBS und SADTLER<sup>1</sup> analysierten zu identifizieren, eine Oxalsäurebestimmung ausgeführt.

0.4198 g verbrauchten nach Kochen mit Natron etc. 36.2 ccm obiger Chamäleonlösung, d. h. enthielt 55.22%  $\text{C}_2\text{O}_3$  (Rechn. 55.26%).

Größere Garantie für Reinheit bietet folgende Darstellungsweise. 4 g Roseoxalat wurden mit 3.1 g krystallisierte Oxalsäure (der be-

<sup>1</sup> Bei GIBBS a. a. O.



rechneten Menge) und 30 ccm Wasser in einer Probierröhre im Wasserbade  $\frac{3}{4}$  Stunden erhitzt und dann mit dem Bad erkalten lassen. Nach 12 Stunden ist die Flüssigkeit noch klar, scheidet aber beim Umrühren eine reichliche Menge fast hochrotes Salz in dünnen, annähernd regelmäßigen sechseitigen Tafeln ab. Nach einigem Stehen wird scharf dekantiert, die Mutterlauge auf einem Nutschfilter vor der Saugpumpe entfernt, das Salz mit absolutem Weingeist von freier Säure befreit und sogleich neben Vitriolöl getrocknet. Ausbeute 3.5 g trockenes Salz.

0.4328 g verbrauchten 37.3 ccm obiger Chamäleonlösung, die Substanz enthielt somit 55.19%  $\text{C}_2\text{O}_3$  (Rechn. 55.26%).

Da die Lösung mit Wasserstoffplatinchlorid dasselbe Platinchloriddoppelsalz wie das saure Sulfat, und mit verdünnter Schwefelsäure und Weingeist das oben beschriebene saure Sulfat liefert, muß das Salz derselben Reihe angehören wie dieses.

Selbst bei wiederholtem Lösen des sauren Oxalats in kaltem Wasser und Fällen mit in Anteilen zugesetztem Weingeist läßt sich das normale Oxalat kaum erhalten. Die erhaltenen Niederschläge waren blafsrot und kleinkrystallinisch. Besonders der letzte war äußerst voluminös und bestand aus Rosetten von kleinen, sehr dünnen Nadeln. Sie zeigten nach dem Trocknen neben Vitriolöl folgende Zusammensetzung:

- 1 Mal gefällt:  $(\text{C}_2\text{O}_4, \text{Co}, 5\text{NH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4, 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$  (ber. 15.47% Co, 48.00%  $\text{C}_2\text{O}_3$ ; gef. 15.63 u. 48.53%).
- 2 Mal gefällt:  $(\text{C}_2\text{O}_4, \text{Co}, 5\text{NH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4, 1\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$  (ber. 16.74% Co, 45.96%  $\text{C}_2\text{O}_3$ ; gef. 16.82 u. 45.63%).
- 3 Mal gefällt:  $(\text{C}_2\text{O}_4, \text{Co}, 5\text{NH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4, \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, \text{H}_2\text{O}$  (ber. 19.67% Co, 40.00%  $\text{C}_2\text{O}_3$ ; gef. 19.48 u. 39.84%).

Dagegen erhält man:

Normales Oxalat,  $[\text{C}_2\text{O}_4 \cdot (\text{Co}, 5\text{NH}_3)]_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4$ , aus der Mutterlauge bei der zweiten Darstellungsweise des sauren bei schwachem Übersättigen mit Ammoniak, allerdings in verhältnismäßig geringer Menge, obgleich das Salz in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Fast hochroter Niederschlag, aus sehr kleinen Oktaedern bestehend. Wasserfrei, sonst aber mit Roseooxalat isomer. Das lufttrockene Salz verliert nichts neben Vitriolöl. Die gesättigte, aber sehr verdünnte und sehr schwach gefärbte Lösung des Salzes liefert mit Natriumplatinchlorid beim Schütteln sehr bald dasselbe Platinchloriddoppelsalz wie das saure Sulfat oder Oxalat. In verdünnter Oxalsäure löst

sich das Oxalat leichter, und diese Lösung wird schon durch Wasserstoffplatinchlorid unter Abscheidung desselben Doppelsalzes gefällt.

0.3353 g verbrauchten nach Kochen mit Natron etc. 19.2 ccm Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.6822 g  $C_2O_3$ . Außerdem wurden 0.1869 g  $CoSO_4$  erhalten.

	Rechnung:	Gefunden:
2Co 118	21.38	21.22
3C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 216	39.13	39.04.

Saures Jodid  $C_2O_4.(Co,5NH_3).J,HJ$ . Man erhitzt 1 g Roseoxalat und 0.4 g Oxalsäure mit 25 ccm Wasser im Wasserbade etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde und versetzt, nach vollständigem Abkühlen, die Flüssigkeit mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure von 25 %. Es erscheint dann fast sogleich ein gelbroter, glänzender krystallinischer Niederschlag, welcher nach Stehen und Abkühlen abfiltriert, einmal mit Weingeist von 95 %, dann mit absolutem vollständig säurefrei gewaschen und neben Vitriolöl getrocknet wird. Die Fällung ist so vollständig, daß die Mutterlauge durch den zufließenden Weingeist nicht gefällt wird. Ausbeute 1.27 g. Gewöhnlich längere Nadeln als das saure Bromid (s. u.), doch auch Oktaeder. Wird beim Stehen, besonders im Lichte, allmählich zersetzt und färbt sich dabei braun. Mit frisch gefälltem Chlorsilber geschüttelt giebt die wässrige Lösung ein Filtrat, welches mit Wasserstoffplatinchlorid das gewöhnliche Platindoppelsalz liefert.

0.5017 g (neben Vitriolöl getr.) ergaben nach Kochen mit Natron etc. 0.4833 g AgJ und 0.1627 g  $CoSO_4$ .

	Rechnung:	Gefunden:
Co 59	12.12	12.34
2J 254	52.16	52.06.

Normales Jodid,  $C_2O_4.(Co,5NH_3).J,1\frac{1}{2}H_2O$ . — Man löst 2 g des vorhergehenden Salzes in 50 ccm kaltem Wasser, neutralisiert mit ganz verdünntem Ammoniak und fällt mit in kleinen Anteilen unter Umrühren zugesetztem Weingeist. Der Niederschlag wird allmählich krystallinisch und erscheint dann unter dem Mikroskop als stark schief abgeschnittene dicke Prismen, recht häufig zu Kreuzen und Sternen verwachsen. Ausbeute 1.3 g. Fast zinnoberrot. Verliert neben Vitriol  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser und nimmt dasselbe beim Stehen über Wasser wieder auf. Liefert, nach Behandeln mit Chlorsilber, das gewöhnliche Platinchloriddoppelsalz.

0.4295 g (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0.0155 g Wasser und ergaben nach dem Kochen mit Natron etc. 0.2600 g AgJ und 0.1743 g CoSO<sub>4</sub>.

0.4995 g (desgl.; 2. Darstellung) verloren neben Vitriolöl 0.0184 g und wogen nach dem Stehen über Wasser wieder 0.5002. Nach dem Kochen mit Natron etc. wurden erhalten 0.3012 AgJ und 0.2031 CoSO<sub>4</sub>.

		Rechnung:	Gefunden:	
Co	59	15.29	15.45	15.41
J	127	32.90	32.71	32.59
1½H <sub>2</sub> O	27	3.50	3.61	3.68.

Saures Bromid, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.(Co,5NH<sub>3</sub>).Br,HBr. — Man erhitzt 1 g Roseooxalat mit 0.4 g Oxalsäure und 25 ccm Wasser bis zum Auflösen und dann ¼ Stunde im siedenden Wasserbade, versetzt nach völligem Abkühlen mit 5 ccm halbkonzentrierter Bromwasserstoffsäure (30 0/0 haltig) und dann in kleinen Anteilen mit 15 ccm Weingeist von 95 0/0, indem man nach jedem Zusatz einige Minuten stehen läßt. Schöner, fast scharlachroter Niederschlag von mikroskopischen, ganz wohl ausgebildeten kürzeren und längeren, durch ein Doma zugeschärfte, flache, Prismen, auch Rhombenoktaeder kommen vor. Nach 24stündigem Stehenlassen gießt man scharf ab, spült ein paarmal mit absolutem Alkohol, um den hellroten Niederschlag, welcher sich dabei abscheidet, zu entfernen, wäscht dann säurefrei mit absolutem Alkohol und trocknet sogleich neben Vitriolöl. Ausbeute 0.8 g. Löst sich ziemlich leicht in Wasser mit stark saurer Reaktion. Die Lösung giebt nach Schütteln mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Chlorsilber ein Filtrat, das das gewöhnliche Platinchloriddoppelsalz liefert.

0.4199 g (neben Vitriolöl getr.) ergaben nach Kochen mit Natron etc. 0.4024 g AgBr und 0.1700 g CoSO<sub>4</sub>.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	15.05	15.39
2Br	160	40.82	40.77.

Normales Bromid, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.(Co,5NH<sub>3</sub>).Br.1½H<sub>2</sub>O. — Die Mutterlauge des vorhergehenden Salzes liefert, mit mehr Weingeist versetzt, ein Gemenge von dem sauren und dem normalen Bromid. Zur Darstellung des letzteren muß die Lösung des sauren mit ganz verdünntem Ammoniak neutralisiert und dann mit Weingeist in Anteilen gefällt werden. Rosenroter, voluminöser Niederschlag, aus sehr kleinen, schief abgeschnittenen, nicht selten an beiden Enden geklüfteten Nadeln bestehend. Verliert neben Vitriolöl sehr lang-



sam alles Wasser und nimmt es neben Wasser wieder vollständig auf. Löst sich leicht in Wasser mit derselben Farbennuance wie das saure Sulfat. Die Lösung giebt mit Chlorsilber ein Filtrat, das durch Wasserstoffplatinchlorid fast ganz vollständig in der gewöhnlichen Gestalt gefällt wird.

0.4532 g (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0.0360 g Wasser (= 7.92%; ber. 7.96%) und ergaben nach dem Kochen mit Natron 0.2498 g AgBr und 0.2079 g CoSO<sub>4</sub>.

0.4445 g (desgl.; 2. Darstellung) verloren neben Vitriolöl, obwohl sehr langsam 0.0358 g (= 8.05%; Rechn. 7.96%) und wogen nach 24stündigem Stehen neben Wasser wieder 0.4447 g. Nach dem Kochen mit Natron etc. wurden erhalten: 0.2431 g AgBr und 0.2040 g CoSO<sub>4</sub>.

Neben Vitriolöl:		Rechnung:	Gefunden:	
Co	59	18.91	18.97	19.00
Br	80	25.64	25.48	25.31.

Saures Chlorid, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.(Co,5NH<sub>3</sub>).Cl,HCl. — Wird ganz wie das saure Bromid dargestellt, nur mit Anwendung von 10 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm Weingeist von 95%. Gelbrote, mikroskopische, kurze Prismen, mit absolutem Alkohol zu waschen und dann sogleich neben Vitriolöl zu trocknen.

0.4257 g lieferten 0.4055 g AgCl und 0.2207 g CoSO<sub>4</sub>.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	19.41	19.72
Cl	35.5	23.39	23.52.

Saures Nitrat, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.(Co,5NH<sub>3</sub>).NO<sub>3</sub>,HNO<sub>3</sub>. — Die wie vorher erhitzt gewesene Lösung von 1 Teil Roseonitrat und 0.4 g Oxalsäure in 25 ccm Wasser liefert, nach vollständigem Abkühlen, mit 10 ccm verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. bei 15° 1.264) einen reichlichen rosenroten Niederschlag von äußerst feinen Nadeln. Derselbe wird ein paarmal mit derselben verdünnten Salpetersäure, und dann mit absolutem Alkohol vor der Saugpumpe säurefrei gewaschen und sogleich neben Vitriolöl getrocknet. Ausbeute 1.0 g. Die wässrige Lösung reagiert sauer und giebt das gewöhnliche Platinchloriddoppelsalz.

0.4573 g verbrauchten, mit neutralem Silbernitrat als Indikator,<sup>1</sup> zur Neutralisation 1.79 g einer Natronlösung, deren 100 g = 0.2228 g Na<sub>2</sub>O, enthielten somit 17.4% freie Salpetersäure. Nach Kochen mit Natron etc. wurden 14.3 ccm einer Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.64035 g C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, verbraucht.

<sup>1</sup> Vergl. *Journ. pr. Chem.* [2] 44, 64.

		Rechnung:	Gefunden:
$C_2O_3$	72	20.17	20.0
$HNO_3$	63	17.92	17.4.

Chloroplatinat,  $[C_2O_4 \cdot (Co, 5NH_3)]_2, PtCl_6, 2H_2O$ . — Wird gleich leicht aus den Lösungen des sauren Sulfats, des sauren Oxalats und vielen anderen Salzen der Reihe beim Zusatz von Wasserstoffplatinchlorid, und zwar sehr annähernd in der berechneten Menge erhalten. In Wasser fast ganz unlöslich. Über die Gestalt s. S. 421. Verliert nur Spuren neben Vitriolöl.

0.4863 g (neben Vitriolöl getr.; aus dem sauren Sulfat) ergaben nach Schmelzen mit Soda 0.2693 g  $Pt + CoSO_4$  ( $= 55.36\%$ ; ber.  $55.26\%$ ), worin  $0.1039\text{ g } Pt = 21.37\%$ , somit  $33.99\% CoSO_4 = 12.94\% Co$ .

0.4756 g (desgl.) ergaben  $0.1828\text{ g } Co_3O_7 + Pt = 38.43\%$  (ber.  $38.58\%$ ), welche in  $0.2620\text{ g } CoSO_4 + Pt$  verwandelt wurden, woraus  $0.1014\text{ g } Pt$  erhalten wurden; ferner  $0.4541\text{ g } AgCl$ .

$0.5011\text{ g}$  (neben Vitriolöl getr.; aus dem sauren Oxalat) ergaben  $0.4787\text{ g } AgCl$ ,  $0.1937\text{ g } Co_3O_7 + Pt (= 38.65\%)$ ,  $0.2771\text{ g } CoSO_4 + Pt (= 55.50\%)$  und  $0.1062\text{ g } Pt$ .

		Rechnung:	Gefunden:
$2Co$	118	13.00	12.94 12.85 13.06
$Pt$	195	21.48	21.37 21.32 21.19
$6Cl$	213	23.46	23.61 23.59.

Man könnte vermuten, daß das von GIBBS beschriebene Oxaloplatinchlorid,  $(Co, 10NH_3) \cdot (C_2O_4)_{4/2} \cdot PtCl_6$ , mit obigem Salze identisch wäre, obwohl die zwei einzigen Bestimmungen, welche er anführt ( $22.95\% Pt$  und  $24.41\% Cl$ ) nicht gut mit den meinigen stimmen. Allerdings giebt er an, sein Salz aus einer Lösung von neutralem Roseokobalt-oxalat erhalten zu haben. Weil das aber unmöglich ist (vergl. oben S. 417), und weil er das Salz in unmittelbarer Verbindung mit seinem sauren Roseooxalat beschreibt, welches, wie wir gesehen haben, mit dem sauren Oxalopurpureooxalat identisch ist, könnte man wohl ein Fehlschreiben (*neutral* statt *acid*) vermuten. So liegt die Sache aber nicht. Die Eigenschaften des Platinsalzes von GIBBS stimmen nicht mit dem des Oxalopurpureokobalt-Platinchlorids. Letzteres ist fast unlöslich sowohl in kaltem wie in siedendem Wasser. Das Salz von GIBBS ist ziemlich leicht löslich schon in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser, aus welchem letzterem es unzersetzt umkrystallisiert werden kann. Ich habe daher vermutet, daß GIBBS sein Salz aus einer kalten Lösung von Roseooxalat in wässriger Oxalsäure erhalten habe. In der That wurde  $1\text{ g}$  reines Roseooxalat durch

Schütteln mit einem kalten Gemisch von 10 ccm gesättigter Oxalsäurelösung und 30 ccm Wasser vollständig gelöst, und diese Lösung schied auf Zusatz von 1 Mol. Natriumplatinchlorid (auf 2 At. Co) in 10%iger Lösung beim Stehen einen rotgelben, reichlichen Niederschlag von parallel verwachsenen Nadeln ab. Derselbe wurde mit kaltem Wasser, welches nur sehr wenig löst, bis das Filtrat neutral reagierte und erst beim Stehen schwache Oxalsäurereaktion zeigte, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 0.9 g. Da es sich aber zeigte, daß das Salz auf 2 At. Co 2 At. Pt hielt, wurde bei zweiter Darstellung die doppelte Menge Platinsalz verwendet, wobei die Ausbeute auf 1.55 g stieg. Beide Salze zeigten genau dieselbe Zusammensetzung, beide lieferten, bei wiederholtem Schütteln mit konz. Salzsäure zersetzt, Roseochlorid von den gewöhnlichen Reaktionen, und beide enthielten Oxalsäure als wesentlichen Bestandteil (nach Erwärmen mit Salmiaklösung, im Filtrat von Platinsalmiak leicht nachweisbar), so daß hier wirklich ein Roseo-Oxalat-Platinchlorid vorliegt, aber, wie die unten angeführten Analysen zeigen, von der Zusammensetzung  $(\text{Co}, 5\text{NH}_3, \text{OH}_2)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot (\text{PtCl}_6)_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ , somit von dem Salze von GIBBS ganz verschieden. Wie es sich hiernach mit dem letzteren verhält, muß dahingestellt bleiben. Mein Salz verlor neben Vitriolöl langsam, bei  $80^\circ$  schnell 4 Mol. Wasser. Bei  $98^\circ$  geht alles Wasser weg.

0.4860 g (lufttr.; 1. Darst.) verloren neben Vitriolöl 0.0268 g  $\text{H}_2\text{O}$ . Nach Schmelzen mit Soda wurden erhalten: 0.6202 g AgCl, 0.1995 g Pt +  $\text{Co}_6\text{O}_7$  (= 41.02 %; Rechn. 40.82 %), 0.2547 g Pt +  $\text{CoSO}_4$  (= 52.41 %; Rechn. 52.55 %), 0.1422 g Pt.

0.5072 g (desgl.; 2. Darst.) verloren in 2 Stunden bei  $80^\circ$  0.0278 g  $\text{H}_2\text{O}$ , dann in weiteren 2 Stunden nichts mehr, und ergaben: 0.6511 g AgCl, 0.2072 g Pt +  $\text{Co}_6\text{O}_7$  (= 40.88 %), 0.2615 g Pt +  $\text{CoSO}_4$  (= 51.56 %), 0.1480 g Pt.

0.4863 g (desgl.) verloren bei  $98^\circ$  in 12 Stunden 0.0526 g, in weiteren 24 Stunden nur noch 0.0020 g, wahrscheinlich unter anfangender Zusetzung (Braunfärbung).

Rechnung:			Gefunden:	
2Co	118	8.83	8.81	8.52
2Pt	390	29.12	29.26	29.18
12Cl	426	31.87	31.59	31.74
4 $\text{H}_2\text{O}$	72	5.39	5.59	5.48
8 $\text{H}_2\text{O}$	144	10.78		10.82



### Von den Tetrammin-Oxalopurpureokobaltsalzen.

Der Ausgangspunkt dieser schönen Salzreihe, von welcher bisher noch kein Glied bekannt war, ist das

Tetrammin-Oxalopurpureochlorid,  $C_2O_4:Co.(NH_3)_4.Cl$ . — Zur Darstellung desselben erhitzt man 10 g Aquotetramminchlorid<sup>1</sup> mit 10 g Oxalsäure und 100 ccm Wasser zur Lösung und dann noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde im Wasserbade. Schon in der Hitze scheiden sich reichlich glänzende, carmoisinrote, sechsseitige Tafeln aus, deren Menge beim Erkalten zunimmt, so daß das ganze fast gesteht. Nach vollständigem Erkalten ist annähernd alles abgeschieden. Das Salz wird zuerst mit Weingeist von 50 %, dann mit solchem von 95 % gewaschen, bis das Filtrat chlor- und oxalsäurefrei, und an der Luft getrocknet. Ausbeute 9.6 g (Rechn. 9.96 g). Zur Darstellung kann sehr wohl das rohe Aquotetramminchlorid benutzt werden; denn vorhandenes Praseochlorid giebt ebenso gut das gesuchte Salz wie das Aquotetramminchlorid, und die im rohen Aquotetramminchlorid vorhandenen geringen Mengen Pentamminpurpureochlorid gehen in saures p-Oxalopurpureooxalat über, welches in der Mutterlauge gelöst bleibt. Aus 10 g rohem Aquotetramminchlorid erhielt ich in der That 9.0 g reines t-Oxalochlorid.

Das Salz besteht aus rhombischen, oftmals fast regelmäfsig sechsseitigen Tafeln, die bei einer gewissen Dicke schönen Dichroismus zeigen (violett-orange). Neben Vitriolöl verliert es nur schwache Spuren, so auch bei 12stündigem Erhitzen auf 100°.

0.4639 g (neben Vitriolöl getr.) ergaben nach Kochen mit Natron etc. 0.2640 g AgCl und 0.2882 g  $CoSO_4$ .

0.4140 g (desgl.) verbrauchten nach Kochen mit Natron 18.6 ccm Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.64035 g  $C_2O_3$ , und ergaben 0.2573 g  $CoSO_4$ .

		Rechnung:	Gefunden:	
$C_2O_3$	72	28.74	28.77	
Co	59	23.55	23.66	23.65
Cl	35.5	14.17		14.08.

Daß das Salz ein Oxalopurpureosalz ist, wird dadurch dargethan, daß die wässerige Lösung mit Silbernitrat sofort alles Chlor als Chlorsilber abscheidet, während sie mit Calciumacetat und ein wenig Essigsäure selbst bei 24stündigem Stehen nicht gefällt wird. Daß es ein Tetramminsalz ist, zeigt sich dadurch, daß es, nach

<sup>1</sup> Darstellung s. *Journ. pr. Chem.* [2] 42, 211.

Auflösen in kalter konz. Schwefelsäure und Zutropfen von konz. Salzsäure unter guter Abkühlung, beim Stehen Praseochlorid in reichlicher Menge abscheidet, obwohl die obenstehende Flüssigkeit rot gefärbt bleibt (geringe Reduktion, durch die Gegenwart der Oxalsäure veranlaßt). Das lufttrockene Praseochlorid ergab beim Erhitzen mit Oxalsäure, Erkaltenlassen und Versetzen mit wenig Weingeist wieder das ursprüngliche Salz in fast der berechneten Menge, durch alle Reaktionen identifizierbar. Andererseits lieferte das Praseosalz ganz in Übereinstimmung mit WERNERS schöner Beobachtung<sup>1</sup> beim Erhitzen mit Natriumnitrit und wenig Essigsäure Croceochlorid, durch Ammoniumsulfat (quadratische Tafeln) und Kaliumbijdodid (hochroter krystallinischer Niederschlag) als solches erkannt. Bei dieser Gelegenheit kann ich hinzufügen, daß Aquotetrammin-Chloropurpureokobaltchlorid auf dieselbe Weise mit Natriumnitrit und Essigsäure behandelt, Flavosalz liefert.<sup>2</sup> Das Oxalochlorid kann dagegen lange Zeit im Wasserbade mit Natriumnitrit und etwas Essigsäure erhitzt werden, ohne daß sich weder Flavo- noch Croceosalz bilden. Die schönen, ziemlich großen Krystalle, die sich beim Erkalten abscheiden, enthalten nicht salpetrige Säure, sondern stellen Tetrammin-Oxalopurpureonitrat dar.

Das Oxalotetramminchlorid läßt sich mit Ammoniak kochen

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 8, 182.

<sup>2</sup> Weil nun Praseochlorid so leicht in Aquotetramminchlorid übergeht, so entsteht aus dem ersteren gleichzeitig mit Croceosalz auch Flavosalz. Dasselbe konnte WERNER nicht bemerken, weil er das Croceosalz als Chlorid isolierte, und das sehr leicht lösliche Flavochlorid dann in der Mutterlauge gelöst bleibt. Folgender Versuch zeigt es aber deutlich. 1 g Praseochlorid, 2 g  $\text{NaNO}_2$ , 10 ccm Wasser und 6 Tropfen 30 % iger Essigsäure wurden 5 Minuten im Wasserbade erhitzt. Nach Abkühlen, wo sich Croceochlorid abscheidet, wurde mit 12 ccm verdünnter Salpetersäure versetzt. Beim Umrühren, Stehenlassen in kaltem Wasser, Filtrieren, Waschen mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Weingeist, und Lufttrocknen wurden 0.7 g Croceonitrat erhalten. Dasselbe enthielt aber auch Flavonitrat. Denn das Salz gab, nach Schütteln mit 7 ccm kaltem Wasser, ein Filtrat, das eine fast gesättigte Lösung von Flavonitrat darstellte: mit  $\text{KJ}_2$  erstarrte sie nämlich zu schwarzen Nadeln, mit  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  und  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  wurde sie sogleich und reichlich in den für Flavosalze charakteristischen Formen gefällt. Nimmt man an, daß die Lösung gesättigt war, würde das Croceonitrat etwa  $\frac{1}{3}$  seines Gewichts an Flavonitrat enthalten haben, mehr aber auch nicht; denn der folgende Auszug mit 7 ccm kaltem Wasser gab mit  $\text{KJ}_2$  sogleich Croceoperjodid und wurde erst nach mehrstündigem Stehen mit  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  und  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  gefällt. — 1 g Aquotetramminchlorid ergab, genau auf dieselbe Weise behandelt, 0.7 g reines Flavonitrat.



ohne dadurch in Roseosalz überzugehen. Wird es mit frisch gefälltem Silberoxyd und Wasser geschüttelt, so erhält man eine tiefcarmoisinrote, stark alkalische Flüssigkeit, die das Tetrammin-Oxalopurpureokobalhydrat enthält, denn mit verdünnter Salzsäure scheidet sie das Oxalochlorid, von allen gewöhnlichen Reaktionen dieses Salzes, annähernd vollständig ab.

Das Oxalochlorid löst sich in etwa 140 Teilen kalten Wassers mit carmoisinroter Farbe und neutraler Reaktion. Die gesättigte Lösung zeigt gegen Reagentien folgendes:

Verdünnte Salzsäure fällt beim Umrühren und Stehenlassen annähernd vollständig das unveränderte Salz als glänzenden carmoisinroten Niederschlag, der unter dem Mikroskop kleine, schlecht ausgebildete, sechsseitige Tafeln zeigt, oft zu Aggregaten mit einspringenden Winkeln verwachsen.

Verdünnte Bromwasserstoffsäure fällt weit unvollständiger; auf Zusatz von Weingeist liefert sie aber einen Niederschlag, der von dem Chlorid kaum zu unterscheiden ist (s. u.).

Verdünnte Salpetersäure fällt nicht sogleich, aber beim Stehen; auf Zusatz von wenig Weingeist annähernd vollständig. Der carmoisinrote Niederschlag besteht aus langen, dünnen, schief abgeschnittenen oder durch ein Doma beendigten Nadeln, häufig zu verästelten und besenförmigen Aggregaten verwachsen.

Verdünnte Schwefelsäure fällt erst bei längerem Stehen; auf Zusatz von wenig Weingeist fast vollständig. Der carmoisinrote Niederschlag zeigt sich unter dem Mikroskop als aus Aggregaten kleiner, fast rhomboidaler Tafeln bestehend (s. u.).

Wasserstoffsiliciumfluorid fällt nicht, aber auf Zusatz von wenig Weingeist fast vollständig, carmoisinrot. Unter dem Mikroskop rhombische, gewöhnlich schlecht ausgebildete Tafeln.

Wasserstoffplatinchlorid fällt sogleich einen voluminösen, chamoisgelben Niederschlag. Gewöhnlich gesteht das ganze. Der Niederschlag zeigt unter dem Mikroskop besenförmige Bündel äußerst kleiner, dünner Nadeln. Beim Stehen verändert der Niederschlag sich in einen weit weniger voluminösen, aus kleinen scharlachroten Krystallen bestehenden (s. u.).

Kaliumplatinchlorür giebt beim Schütteln bald einen fast carmoisinroten, deutlich krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop flache, ziemlich lange, oftmals einseitig gezahnte, fast halb farrenkrautähnliche Nadeln, bisweilen zu fast dreieckigen oder stundenglasähnlichen Aggregaten ausgebildet (s. u.).



Natriumgoldchlorid giebt beim Umrühren bald einen fast scharlachroten Niederschlag von wohl ausgebildeten, ziemlich dicken, rhombischen Tafeln und Prismen.

Natriumdithionat fällt sogleich einen schwach glänzenden, krystallinischen Niederschlag, aus mikroskopischen dünnen, zugespitzten Nadeln bestehend. Die Fällung scheint vollständig zu sein.

Kaliumchromat fällt sofort rötlichgelb. Unter dem Mikroskop kleine, schlecht ausgebildete Tafeln und Nadeln.

Kaliumdichromat giebt sogleich goldglänzenden Niederschlag. Unter dem Mikroskop abgerundete Aggregate dünner Tafeln.

Kaliumbijdodid liefert beim Stehen mehrere Millimeter große, dunkelgrün kantharidenglänzende, völlig undurchsichtige, rhomboidale Tafeln von 75°.

Ammoniumoxalat fällt beim Stehen schön glänzende, violettrote, rhombische Tafeln.

Quecksilberchlorid, gewöhnl. Natriumphosphat, Natriumpyrophosphat, Rhodankalium, festes Jodkalium sind ohne fällende Wirkung.

Bromid,  $C_2O_4:Co.(NH_3)_4.Br.$  — Aus der gesättigten Chloridlösung durch Überschufs von halbkonzentrierter Bromwasserstoffsäure und Weingeist. 1 g des Chlorids liefert 1.05 g Bromid. Dem Chlorid zum Verwechseln ähnlich.

0.4228 g (neben Vitriolöl getr., wo das lufttrockne nur Spuren verlor) ergaben nach Kochen mit Natron 0.2672 g AgBr und 0.2247 g  $CoSO_4$ .

	Rechnung:	Gefunden:
Co 59	20.00	20.22
Br 80	27.12	26.89.

Sulfat,  $[C_2O_4:Co.(NH_3)_4]_2.SO_4.2H_2O.$  — Aus 1 g Chlorid in 150 ccm kaltem Wasser auf Zusatz von 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 75 ccm in Anteilen zugesetztem Weingeist von 95%. Carmoisinrotes Krystallpulver, aus, auch unter dem Mikroskop kleinen, rhombischen Tafeln bestehend. Ausbeute 0.95 g. Verliert neben Vitriolöl schnell 1, dann sehr langsam noch 1 Mol. Wasser. Nicht eben leicht löslich in kaltem Wasser. Die Lösung wird sogleich und reichlich durch Chlorbaryum, nicht aber, selbst beim Stehen, durch Calciumacetat gefällt.

0.4061 g (an der Luft getr.) verloren neben Vitriolöl in 24 Stunden 0.0138 g, dann sehr langsam noch 0.0116 g. Neben Wasser hingestellt wog das Salz wieder 0.4062 g. Nach Kochen mit Natron etc. wurden erhalten: 0.1724 g  $BaSO_4$  und 0.2281 g  $CoSO_4$ .

		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	21.00	21.38
SO <sub>3</sub>	80	14.24	14.57
H <sub>2</sub> O	18	3.20	3.40
H <sub>2</sub> O	18	3.20	2.94.

Chloroplatinat,  $[\text{C}_2\text{O}_4:\text{Co}(\text{N}_3\text{H})_4]_2\cdot\text{PtCl}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ . — Die Lösung von 1 g Chlorid in 150 ccm kaltem Wasser wird auf Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Wasserstoffplatinchlorid (1:10) sogleich und fast vollständig gefällt. Das ganze gesteht zu einem chamois gefärbten Magma von unter dem Mikroskop äußerst dünnen Nadeln, oftmals wie Haare gekrümmt, oftmals besen- und garbenförmig verwachsen. Aber beim Umrühren oder Stehenlassen verändert sich der Niederschlag gänzlich, vermindert sein Volum außerordentlich und verwandelt sich in ein scharlach- bis carminrotes Pulver, aus mikroskopischen, wohlausgebildeten Kryställchen bestehend, gewöhnlich rektangulären oder quadratischen Tafeln, deren Ecken durch eine oder mehrere Pyramidenflächen abgeschnitten sind. Fast ganz unlöslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. Das lufttrockne verliert nichts neben Vitriolöl, nur Spuren bei mehrstündigem Erhitzen auf 100°. Ausbeute 1.65 g.

0.4603 g ergaben nach Schmelzen mit Soda: 0.4600 g AgCl, 0.1907 g Pt + Co<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (= 41.43 %, Rechn. 41.16 %), 0.2720 g Pt + CoSO<sub>4</sub> (= 59.09 %, ber. 59.00 %) und 0.1039 g Pt.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	118	13.79	13.90
Pt	195	22.78	22.57
6Cl	213	24.88	24.72.

Nach der Analyse enthält das Salz sicherlich 1 Mol. Wasser, welches bei 100° nicht fortgeht.

Chloroplatinit,  $[\text{C}_2\text{O}_4:\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2\cdot\text{PtCl}_4\cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — Aus 1 g des Chlorids, in 150 ccm kaltem Wasser gelöst, erhält man beim Zusatz von Kaliumplatinchlorür in 10%iger Lösung beim Stehenlassen das Chlorplatinit in der S. 431 beschriebenen Gestalt und sehr nahe in der berechneten Menge (gef. 1.46 g). Verliert neben Vitriolöl sehr langsam 1½ Mol. Wasser.

0.4852 g (lufttr.) verloren neben Vitriolöl langsam 0.0187 g (= 3.85 %, Rechn. 3.57 %). Die rückständigen 0.4665 g ergaben nach Schmelzen mit Soda: 0.3509 g AgCl, 0.2139 g Pt + Co<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (= 45.85 %, ber. 45.67 %), 0.3059 g Pt + CoSO<sub>4</sub> und 0.1194 g Pt.

Neben Vitriolöl:	Rechnung:	Gefunden:
2Co 118	15.39	15.23
Pt 195	25.42	25.59
4Cl 142	18.51	18.61.

Oxalat,  $[\text{C}_2\text{O}_4:\text{Co}(\text{NH}_3)_4]_2\cdot\text{C}_2\text{O}_4$ . — Wird 1 g des Chlorids mit 25 ccm Wasser und 10 ccm verdünntem Ammon längere Zeit erhitzt, so löst sich das Salz einfach, ohne in Roseosalz überzugehen. Denn wird die heiße Flüssigkeit mit Oxalsäure schwach übersättigt, so scheidet sie beim langsamen Erkalten einen prachtvoll glänzenden, rotvioletten, krystallinischen Niederschlag von dem normalen Oxalat ab. Dem Chlorid sehr ähnlich. Zeigt sich unter dem Mikroskop wesentlich als rhomboidale Tafeln von  $59^\circ$ . In kaltem Wasser schwer löslich. Verliert neben Vitriolöl nur schwache Spuren.

0.3887 g (neben Vitriolöl getr.) verbrauchten nach Kochen mit Natron 23.6 ccm Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.6822 g  $\text{C}_2\text{O}_3$ , und ergaben 0.2330 g  $\text{CoSO}_4$ .

	Rechnung:	Gefunden:
2Co 118	22.78 %	22.82 %
$3\text{C}_2\text{O}_3$ 216	41.70 %	41.42 %

### Über die Einwirkung von Oxalsäure auf Dichrochlorid.

Behandelt man 2 g reines, umkrystallisiertes Dichrochlorid unter schwachem Erwärmen und Umrühren mit einer Lösung von 2 g Oxalsäure in 20 ccm Wasser, so wird das Salz in ein indigoblaues, glänzendes Krystallpulver verwandelt, während die obenstehende Flüssigkeit rot wird. Das blaue Salz ist in kaltem Wasser ganz unlöslich. Es wird daher mit Wasser, bis das Filtrat sich mit Silbernitrat nicht mehr trübt, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 1.35 g. In schönerer Gestalt erhält man die Verbindung beim Übergießen von 2 g reinem Dichrochlorid mit einem kalten Gemisch von 20 ccm gesättigter Oxalsäurelösung mit 20 ccm Wasser. Hierdurch löst sich alles Dichrochlorid mit tief blauer Farbe. Die Lösung scheidet bei schwachem Erwärmen das reine Salz ab als indigoblauen Niederschlag von sehr schwach oder nicht dichroitischen, rhombischen Tafeln von  $58.5^\circ$ . Die Ausbeute ist dieselbe wie oben. Wendet man statt wässriger Oxalsäure eine Lösung in gleichen Vol. Wasser und Weingeist von 95 % an, so wird fast alles Dichrochlorid in das blaue Salz umgebildet schon beim Stehenlassen in der Kälte, und die obenstehende Flüssigkeit erscheint fast farblos (schwach rötlich). Neben Vitriolöl ver-



liert die Verbindung nur Spuren und wurde daher auf diese Weise für die Analyse getrocknet. Auch bei 98° verliert sie übrigens nur Spuren. Bei längerem Stehen unter Wasser, besonders im Lichte, löst sich ein wenig mit roter Farbe.

0.4769 g ergaben nach dem Schmelzen mit Soda 0.3110 g  $\text{CoSO}_4$  und 0.2831 g  $\text{AgCl}$ .

0.4271 g (andere Darst.) ergaben auf dieselbe Weise 0.2501 g  $\text{AgCl}$ .

0.4273 (desgl.) lieferten nach Kochen mit Natron 0.2533 g  $\text{AgCl}$  und 0.2748 g  $\text{CoSO}_4$ .

0.3076 g (desgl.) verbrauchten nach Kochen mit Natron 14.1 ccm einer Chamäleonlösung, deren 100 cm = 0.64035 g  $\text{C}_2\text{O}_3$ .

0.4427 g (dritte Darst.) wurden mit Salzsäure in einer schräg gestellten Flasche bis zur Reduktion erwärmt. Die Lösung wurde im Tiegel zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde erhitzt, bis aller Salmiak verflüchtigt war, und dann in 0.2846 g  $\text{CoSO}_4$  verwandelt, welche, nach Befeuchten mit konz. Schwefelsäure und erneutem schwachen Glühen, 0.2850 g wogen.

Hieraus folgt die Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]_4\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ :

Rechnung:			Gefunden:		
Co	59	24.33	24.61	24.49	24.49
Cl	35.5	14.64	14.48	14.48	14.69
$\text{C}_2\text{O}_3$	72	29.69		29.38	
$\text{CoSO}_4$	155	63.91	65.00	64.31	64.33.

Für ein Salz mit 1 Mol. Wasser berechnet sich 61.63 %, für ein wasserfreies 66.38 %  $\text{CoSO}_4$ . Beides scheint nach den Analysen gleich unwahrscheinlich.

### Über die Einwirkung von Oxalsäure auf Ammonium-Diamminkobaltnitrit.

Löst man 5 g Ammonium-Diamminkobaltnitrit in 25 ccm heißem Wasser, versetzt mit 25 ccm gesättigter Oxalsäurelösung und erhitzt 5 Minuten im siedenden Wasserbade, so scheidet sich, unter lebhafter Entwicklung von Stickstoff und Stickstoffoxyden, schon während des Erwärmens, besonders aber beim Erkaltenlassen, ein brauner grober Krystallsand ab, von unter dem Mikroskop kurzen, dicken, rhomboëderähnlichen Tafeln, nicht selten zu radial gestreiften Knöpfen verwachsen. Nach vollständigem Abkühlen und Stehen wird filtriert, mit kaltem Wasser bis zur neutralen Reaktion, dann mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 3.5 g. Das Salz kann aus heißem Wasser umkrystallisiert werden, beim Lösen auf dem Filtrum bleibt, besonders wenn bei der Darstellung zu lange

erhitzt wurde, ein Rückstand von oxals. Kobaltoxydul als blaßrotes unlösliches Krystallpulver. Das braune Salz löst sich in etwa 280 T. kaltem Wasser mit brauner Farbe und neutraler Reaktion, etwas leichter in heißem. Neben Vitriolöl verliert es ziemlich langsam, bei 90° schnell 5% Wasser. Es enthält außer höheren Kobaltoxyden Oxalsäure, salpetrige Säure, Ammoniak und Wasser.

Betreffend die quantitative Analyse ist zu bemerken, daß die salpetrige Säure wegen der Gegenwart von Oxalsäure kaum direkt bestimmt werden kann. Ich habe daher die Menge Sauerstoff bestimmt, welche nötig ist, um die in 100 T. Salz vorhandene salpetrige und Oxalsäure zugleich zu oxydieren. In einer anderen Portion desselben Präparats wird dann die Oxalsäure für sich als gebrannter Kalk bestimmt. Die der gefundenen Oxalsäuremenge entsprechenden Sauerstoffprocente wurden von dem vorigen abgezogen, und aus der Differenz die salpetrige Säure als  $\text{NO}_2$  berechnet. Unter diesen Umständen würde aber voraussichtlich die Bestimmung des Gesamtstickstoffs nach DUMAS eine recht unsichere Ammoniakbestimmung liefern. Denn der als Ammoniak vorhandene Stickstoff mußte wieder durch Abziehen des als salpetrige Säure vorhandenen vom Gesamtstickstoff berechnet werden. Ich habe es daher vorgezogen, das Ammoniak direkt durch Destillation mit Natron zu bestimmen, obwohl ich früher,<sup>1</sup> in Übereinstimmung mit Versuchen von GIBBS und GENTH,<sup>2</sup> gefunden hatte, daß Ammoniakbestimmungen in diesen Verbindungen, so ausgeführt, etwas zu niedrig ausfallen. Herr Cand. S. P. L. SÖRENSEN, welcher die Güte hatte, die Destillationen auszuführen, fand nun, daß man bei Anwendung von KJELDAHL'S Destillationsapparat, welcher es ermöglicht, die Destillation sehr lange fortzusetzen, bei allen in dieser Beziehung untersuchten Kobalt- und Chromammoniaksalzen sehr zufriedenstellende Resultate erhält, was offenbar bei Arbeiten mit diesen Verbindungen eine große Erleichterung sein wird. Er will später selbst darüber berichten.

Die Analysen des braunen Salzes ergaben nun folgendes:

1. 0.4669 g (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0.0223 g Wasser = 4.78 %. Die rückständigen 0.4446 g ergaben nach Kochen mit Natron 0.2800 g  $\text{CoSO}_4$  = 24.00 % Co, und ein Filtrat, das 45.4 ccm Chamäleonlösung verbrauchte, deren 100 ccm = 0.1423 g O. Das trockne Salz verbrauchte somit 14.53 % O.

<sup>1</sup> *Journ. prakt. Chem.* [2] 18, 246.

<sup>2</sup> *Sill. Amer. Journ.* [2] 23, 238.

2. 0.4702 g (desgl., dasselbe Präp.) verloren neben Vitriolöl 0.0224 g = 4.75 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Die rückständigen 0.4478 g ergaben 0.2812 g  $\text{CoSO}_4$  = 23.95 % Co und 0.0775 g  $\text{CaO}$  = 22.25 %  $\text{C}_2\text{O}_3$ , entsprechend 4.94 % O. 14.53—4.94 = 9.59 % O entsprechen 27.57 %  $\text{NO}_2$ .

3. 0.4900 g (lufttr., 2. Darst., umkrystallisiert) verloren neben Vitriolöl 0.0243 g = 4.96 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Die rückständigen 0.4657 g ergaben 0.2899 g  $\text{CoSO}_4$  = 23.70 % Co und 0.0775 g  $\text{CaO}$  = 21.40 g  $\text{C}_2\text{O}_3$ , entsprechend 4.76 % O.

4. 0.4591 g (dasselbe Präparat) verloren neben Vitriolöl 0.0227 g = 4.94 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Die rückständigen 0.4364 g ergaben 0.2735 g  $\text{CoSO}_4$  = 23.86 % Co und verbrauchten 44.4 ccm  $\text{KMnO}_4$  von obigen Stärke = 14.50 % O. 14.5—4.76 = 9.74 % O entsprechen 28.00 %  $\text{NO}_2$ .

5. 0.4370 g (lufttr., 3. Darst.) verloren neben Vitriolöl 0.0222 g = 5.08 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Die rückständigen 0.4148 g ergaben 0.2604 g  $\text{CoSO}_4$  = 23.89 % Co und verbrauchten 41,6 ccm  $\text{KMnO}_4$  = 14.27 % O.

6. 0.5216 g (dasselbe Präparat) verloren neben Vitriolöl 0.0265 g = 5.07 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Die rückständigen 0.4951 g ergaben 0.3129 g  $\text{CoSO}_4$  = 24.06 % Co und 0.0810 g  $\text{Ca}$  = 21.04 %  $\text{C}_2\text{O}_3$ , entsprechend 4.68 % O. 14.27—4.68 = 9.59 % O entsprechen 27.57 %  $\text{NO}_2$ .

7. 0.5690 g (neben Vitriolöl getr.) ergaben beim Destillieren mit Natron in KJELDAHLS Apparat ein Destillat, welches 5.33 ccm einer Schwefelsäure neutralisierte, deren 20 ccm = 0.24806 g  $\text{NH}_3$ , enthielten somit 11.62 %  $\text{NH}_3$ .

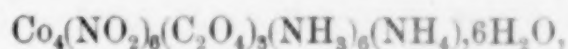
8. 0.7458 g (desgl.) verbrauchten, auf dieselbe Weise behandelt, 7.10 ccm derselben Säure, enthielten folglich 11.81 %  $\text{NH}_3$ .

9. 0.4545 g (lufttr.) verloren bei 90° schnell 0.0240 g = 5.28 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Somit wurden gefunden in dem neben Vitriolöl getrockneten Salze im Mittel:

Co	23.91 : 59 = 0.4052 = 4 . 0.1013.
$\text{NO}_2$	27.71 : 46 = 0.6024 = 6 . 0.1004.
$\text{C}_2\text{O}_4$	26.35 : 88 = 0.2994 = 3 . 0.0998.
$\text{NH}_3$	11.72 : 17 = 0.6894 = 7 . 0.0985.
Differenz: $\text{H}_2\text{O}$	10.31 : 18 = 0.5728 = 6 . 0.0955.
	100.00.

Es kann demnach nicht bezweifelt werden, daß das neben Vitriolöl getrocknete Salz  $\text{Co}_4(\text{NO}_2)_6(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{NH}_3)_7 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$  enthält. Das sieht nun ziemlich verwickelt aus. Indessen giebt die kaltwässerige Lösung mit Silbernitrat ein Silbersalz (s. u.), das auf 4 Atome Co 1 Atom Ag hält. Es liegt daher nahe, in obiger Formel 1  $\text{NH}_3$  als  $\text{NH}_4$  anzunehmen. Das neben Vitriolöl getrocknete Salz wird alsdann:

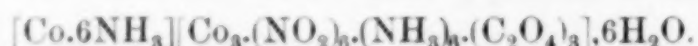


das lufttrockne hält noch  $3\text{H}_2\text{O}$ .



		Rechnung:	Gef. im Mittel:
4Co	236	23.51 %	23.91 %
6NO <sub>2</sub>	276	27.49 %	27.71 %
3C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	264	26.29 %	26.35 %
7NH <sub>3</sub>	119	11.85 %	11.72 %
H	1	0.10 %	
6H <sub>2</sub> O	108	10.76 %	10.31 %
	1004	100.00 %	
3H <sub>2</sub> O im lufttrocknen	54	5.10 %	4.98 %

Hiergegen scheint aber zu sprechen, daß dieses Ammoniumsalz alsdann nur  $3\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{NO}_2$ , somit nur 12 Äqu. elektronegatives Radikal enthält, während nach dem vorstehenden  $(\text{NH}_4 + 4\text{Co}^{\text{III}})$  13 Äqu. zu erwarten wären. Indessen wäre es auch möglich, daß 1 Atom Co als  $\text{Co}^{\text{II}}$  vorhanden wäre. Das ist nun in der That der Fall, und wird durch die Zusammensetzung desjenigen Salzes dargethan, welches durch Fällen der kaltwässerigen Lösung des Ammoniumsalzes mit einer Luteokobaltsalzlösung entsteht. Dasselbe enthält nämlich auch 4 Atome Co, wovon das eine als Luteokobalt vorhanden ist (s. u.):

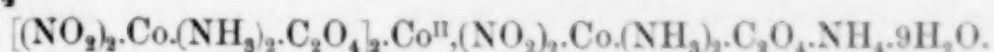


Da die Fällung fast ganz vollständig ist, so müssen hier im Ammoniumsalze  $1\text{NH}_4 + 1\text{Co}$  mit  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{\text{III}}$  vertauscht worden sein, und danach im Ammoniumsalze 1 Atom Co zweiwertig sein. Daß dem so ist, liefs sich nun auch direkt beweisen. Versetzt man die kaltgesättigte Lösung des Ammoniumsalzes mit Natron bei möglichstem Luftabschlufs, so entsteht ein grünlichblauer voluminöser Niederschlag, der beim Erwärmen mit ein wenig Natron beim Luftabschlufs zu blaßrotem Kobaltoxydulhydrat wird. Da das im Salze vorhandene dreiwertige Kobalt gar nicht durch Natron in der Kälte oder bei schwachem Erwärmen gefällt wird, läfst sich der Gehalt des Salzes an zweiwertigem Kobalt sogar quantitativ bestimmen.

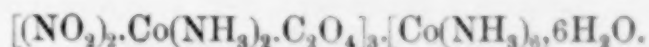
0.5275 g (lufttr.) wurden in 150 ccm lauwarmen Wasser gelöst. Nach Zusatz von Natron zu stark alkalischer Reaktion wurde filtriert, der Niederschlag mit kaltem Wasser bis zu farblosem Filtrat, dann mit kochendem ganz verdünntem Natron, bis der grünblaue Niederschlag schwarz geworden, schließlich mit kochendem Wasser gewaschen. Der geglühte Niederschlag wurde in 0.0795 g  $\text{CoSO}_4$  (= 6.04 % Co in dem neben Vitriolöl getrockneten Salz) umgebildet.

0.6667 g (desgl.) ergaben auf dieselbe Weise 0.1015 g  $\text{CoSO}_4$  = 6.09 % Co in dem neben Vitriolöl getrockneten Salz (Rechn. für 1 At. Co = 5.88 %).

Das braune Salz ist somit zweifellos im Doppelsalz von  $\text{Co}^{\text{II}}$  und  $\text{NH}_4$ :



Das obenerwähnte Silbersalz ist ganz ähnlich zusammengesetzt, nur mit Silber statt Ammonium, das Luteokobaltsalz ist:



Das Silbersalz wird erhalten beim Fällen der kalt gesättigten Lösung des Ammonium-Kobalt-Salzes mit Silbernitrat. Der Niederschlag ist sehr schwerlöslich, doch leichter löslich als das Luteokobaltsalz. Es wird mit 50%igem Weingeist gewaschen. Braun, krystallinisch; die sehr kleinen Krystalle ähneln unter dem Mikroskop vollständig dem Ammonium-Kobaltsalz. Hält  $9\text{H}_2\text{O}$ , wovon 3 neben Vitriolöl entweichen.

0.4582 g (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0.0229 g = 5%  $\text{H}_2\text{O}$  (Rechn. 4.70%). Die rückständigen 0.4553 g lieferten, nach Kochen mit salzsaurem Wasser bis zur Reduktion von  $\text{Co}^{\text{III}}$  zu  $\text{Co}^{\text{II}}$ , 0.0557 g  $\text{AgCl}$ . Das Filtrat wurde eingedampft, schliesslich mit Schwefelsäure, und ergab 0.2450 g  $\text{CoSO}_4$ .

0.4995 g (desgl., zweites Präp.) verloren neben Vitriolöl 0.0289 g = 5.78%  $\text{H}_2\text{O}$ . Die rückständigen 0.4706 g ergaben 0.0609 g  $\text{AgCl}$  und 0.2635 g  $\text{CoSO}_4$ .

Neben Vitriolöl:	Rechnung:	Gefunden:
4Co 236	21.57	21.45 21.31
Ag 108	9.87	9.64 9.74

Beide Analysen zeigen, dass das Salz auf 1 At. Silber 4 At. Co hält (gef. 4.07, 4.00).

Das Luteosalz wird fast ganz vollständig abgeschieden beim Zusatz von verschiedenen löslichen Luteokobaltsalzen zu der kalt gesättigten Lösung des Ammonium-Kobaltsalzes. 1 g des letzteren ergab reichlich 1 g des Luteosalzes. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ganz unlöslich in Weingeist von 50%, daher mit letzterem zu waschen. Sehr kleinkrystallinisch, aber ganz von der Gestalt des Ammonium-Kobaltsalzes. Bei Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure scheidet sich fast alles als Luteokobalt vorhandene Kobalt als Luteokobaltnitrat ab. Hält  $6\text{H}_2\text{O}$ , wovon die 3 neben Vitriolöl entweichen.

0.4140 g (lufttr.; aus Luteonitrat) verloren neben Vitriolöl 0.0246 g und ergaben nach Kochen mit verdünnter Salpetersäure und Eindampfen mit Salz- und Schwefelsäure 0.2421 g  $\text{CoSO}_4$ .

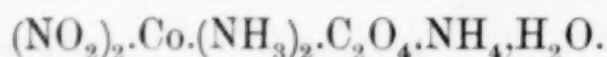
0.3021 g (desgl.) verloren neben Schwefelsäure 0.0163 g und verbrauchten nach Kochen mit Natron etc. 28.4 ccm einer Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.1423 g O.

0.4825 g (lufttr.; aus Luteochlorid) verloren neben Vitriolöl 0.0270 g. Das Salz wurde im Wasserbade mit verdünnter Salpetersäure erhitzt. Nach Zersetzung und vollständigem Abkühlen wurde das Luteonitrat abfiltriert, mit kalter verdünnter Salpetersäure, dann mit Weingeist gewaschen etc. Das Luteonitrat ergab 0.0675 g  $\text{CoSO}_4$ . Das Filtrat vom Luteonitrat, das fast alles Kobalt als  $\text{Co}^{\text{II}}$  und nur eine schwache Spur als Luteonitrat enthielt, wurde zur Trockne gebracht, dann mit Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand schwach geglüht, bis aller Salmiak verflüchtigt, dieser Rückstand mit Salzsäure und Schwefelsäure zur Trockne verdampft und schwach geglüht. So wurden 0.2146 g  $\text{CoSO}_4$  erhalten.

Salz mit $3\text{H}_2\text{O}$ :		Rechnung:	Gefunden:		
4Co	236	23.73	23.67	23.57	
1Co	59	5.93		5.64	
9O	144	14.48	14.2		
Im Salz mit $\left. \begin{smallmatrix} 3\text{H}_2\text{O} \\ 6\text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix} \right\}$	54	5.15	5.94	5.73	5.60.

Das Kobalt im Luteokobalt verhält sich zum Kobalt in der komplexen Säure wie 1 : 3.18, oder wenn man in Betrachtung nimmt, daß Spuren des Luteokobalts gelöst bleiben, wie 1 : 3.

#### Ammonium-Dinitrodiamminkobaltoxalat.



Obige Salze leiten sich von einer Säure  $(\text{NO}_2)_2.\text{Co}.\text{(NH}_3)_2.\text{C}_2\text{O}_4.\text{H}$  ab. Um diese oder doch das entsprechende Ammoniumsalz zu erhalten, habe ich die Oxalsäure auf Ammonium-Diamminkobaltnitrit bei niedrigerer Temperatur einwirken lassen. Nach mehreren Versuchen bin ich bei folgendem Verfahren stehen geblieben, welches erlaubt, etwa 90% des Ammonium-Diamminnitrits in Gestalt von Ammoniumsalz und Ammonium-Kobaltsalz zu gewinnen.

Zu diesem Zweck löst man 20 g Ammonium-Diamminnitrit in 100 ccm warmem Wasser und 10 g krystallisierte Oxalsäure in 50 ccm warmem Wasser. Wenn beide Lösungen eine Temperatur von  $50^\circ$  zeigen, werden sie gemischt. Nach wenigen Minuten entwickeln sich dann ohne weitere Wärmezufuhr Stickstoff und Stickstoffoxyde in reichlicher Menge, während sich gleichzeitig ein Niederschlag von Ammonium-Kobaltsalz abscheidet und nach längerem Stehen darüber größere Krystalle des Ammoniumsalzes. Nach 24stündigem Stehen hat sich der Niederschlag auf dem Boden kaum weiter vergrößert, dagegen die Menge der größeren Krystalle sehr zugenommen. Die Flüssigkeit wird abfiltriert, und das mitgelaufene Salz auf dem Filtrum mit wenig Wasser gewaschen. Das Filtrat



(A) wird bei Seite gestellt, und die großen Krystalle beim Behandeln mit etwa 350 ccm kaltem Wasser in Anteilen gelöst und die Lösung durch dasselbe Filtrum filtriert. In dieser Flüssigkeit (B) sowie in (A) hat man nun das Ammoniumsalz, während das in kaltem Wasser schwerlösliche Ammoniumkobaltsalz sich auf dem Filtrum befindet und aus heißem Wasser umkrystallisiert werden kann. (A) wird mit 10, (B) mit 15 g trüblichem, in Wasser klar löslichem Salmiak versetzt, wo sich das Ammoniumsalz sogleich in schön braunen Kryställchen abscheidet. Beide Niederschläge werden auf einem Filtrum gesammelt und vor der Saugpumpe zuerst mit ein wenig Wasser, dann mit Weingeist von 45—50% Tr, schließlich mit Weingeist von 90° Tr chlorfrei gewaschen und an der Luft getrocknet. So erhält man 12.5 g schön glänzendes, rotbraunes Ammoniumsalz, 3.2 g krystallinisches Ammonium-Kobaltsalz, und aus den wässerigen Lösungen, aus welchen ersteres mit Salmiak abgeschieden wurde, kann auf Zusatz von Kobaltvitriollösung und Stehenlassen noch etwa 2.5 bis 3 g Ammonium-Kobaltsalz gewonnen werden.

Das Ammoniumsalz erscheint unter dem Mikroskop als rhombische, häufig an den langen Seiten etwas eingeschnittene Prismen. Es verliert neben Vitriolöl ziemlich langsam, bis 90° schnell 1 Mol. Wasser. Es löst sich mit schön brauner Farbe und neutraler Reaktion in etwa 30 Teilen kaltem Wasser. Die Lösung wird in der Kälte nicht durch Natron gefällt.

0.4056 g (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0.0245 g H<sub>2</sub>O und ergaben nach Kochen mit Natron 0.2065 g CoSO<sub>4</sub>. Das Filtrat vom Kobaltoxyd verbrauchte 44.1 ccm Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.1423 g O, d. h. 15.5 % O.

0.5043 g (desgl.; dasselbe Präp.) verloren neben Vitriolöl 0.0286 g H<sub>2</sub>O und ergaben 0.2563 g CoSO<sub>4</sub> und 0.0917 g CaO = 23.38 % C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entsprechend 5.2 % O. 15.5—5.2 = 10.3 % O entsprechen 29.61 % NO<sub>2</sub>.

0.4690 g (lufttr.; zweites Präp.) wurden in KJELDAHL's Apparat mit Natron destilliert. Das Destillat neutralisierte 6.22 ccm einer Schwefelsäure, deren 10 ccm = 0.12403 g NH<sub>3</sub>.

0.4588 g (desgl., dasselbe Präp.) verloren bei 90° in 2 Stunden 0.0274 g, in weiteren 4 Stunden kaum mehr.

Lufttrocken:		Rechnung:	Gefunden:		
2NO <sub>2</sub>	92	29.77	29.61		
Co	59	19.09	19.38	19.35	
3NH <sub>3</sub>	51	16.51			16.45
H	1	0.32			
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	88	28.48		28.57	
H <sub>2</sub> O	18	5.83	6.04	5.67	5.97
	309	100.00 %			

Das Salz löst sich in verdünnter Salzsäure wie im Wasser und wird aus der Lösung unverändert gefällt. Die entsprechende Säure bildet sich dabei nicht. 2 g Ammoniumsalz in einem kalten Gemenge von 30 ccm halbkonzentrierter Salzsäure und 30 ccm Wasser gelöst und mit 3 Vol. Weingeist von 95° Tr versetzt, schieden beim Abkühlen allmählich einen dunkelbraunen Niederschlag von unter dem Mikroskop ausgezeichnet scharf ausgebildeten Prismen mit Pyramiden und Domen. Derselbe wurde mit Weingeist von 90° Tr chlorfrei gewaschen und wog lufttrocken 1.3 g. Eine Ammoniakbestimmung ergab 16.52%  $\text{NH}_3$ , so daß das unveränderte Salz vorliegt. Dagegen läßt sich die Säure in wässriger Lösung erhalten beim Behandeln des feingepulverten Silbersalzes (s. u.) mit der berechneten Menge normaler Salzsäure. Sie reagiert stark sauer und fällt fast vollständig Silbernitrat; die Lösung läßt sich aber nicht eindampfen: neben Vitriolöl verdunstet wird sie allmählich zersetzt unter Abscheidung des Ammonium-Kobaltsalzes.

Die kalt gesättigte Lösung des Ammoniumsalzes wird durch fast alle Metallsalzlösungen gefällt unter Abscheidung von braunen krystallinischen Niederschlägen, welche sehr häufig fast genau die Gestalt des Kobalt-Ammoniumsalzes zeigen. So liefert:

Natriumacetat beim Stehen schöne, ein paar Millimeter lange, wohl ausgebildete, rhombische Prismen (s. weiter unten).

Silbernitrat liefert einen fast zinnoberroten, deutlich krystallinischen Niederschlag (s. u.)

Mercuronitrat fällt sogleich und vollständig einen silberglänzenden, chamois gefärbten Niederschlag von dünnen, auch unter dem Mikroskop undeutlichen Blättchen. Aus einer verdünnten Lösung des Ammoniumsalzes fällt Mercuronitrat dasselbe Salz in prächtigen, spitz rhomboidalen, gestreiften Tafeln von etwa 48°.

Kaliumacetat fällt annähernd vollständig braun und krystallinisch (s. u.).

Thalliumsulfat fällt fast vollständig rotbraun, krystallinisch. Die oben stehende Flüssigkeit ist fast farblos. Unter dem Mikroskop zeigt der Niederschlag einseitig gehackte Prismen, am häufigsten zu garbenförmigen Aggregaten verwachsen mit fast halbzirkulärer konkaver Begrenzung.

Baryumchlorid fällt sogleich braungelb, selbst unter dem Mikroskop höchst undeutlich krystallinisch. Beim Stehen verändert sich aber der Niederschlag in große, wohl ausgebildete Krystalle (s. u.)



Strontiumnitrat fällt nicht, selbst nach 24stündigem Stehen.

Calciumchlorid giebt bei längerem Stehen einen kleinen Niederschlag von ziemlich großen und dicken rhombischen Tafeln mit verschiedenen Kombinationen.

Bleiacetat fällt unvollständig, fast mennigrot. Der Niederschlag zeigt unter dem Mikroskop ausschliesslich sehr kleine, sechsseitige, radial gestreifte Knöpfe.

Berylliumchlorid verhält sich ganz ähnlich.

Magnesiumsulfat fällt fast vollständig, gelbbraun. Der Niederschlag gleicht vollständig dem Ammonium-Kobaltsalz; doch ist die Knopfform überwiegend (s. u.).

Zinkchlorid verhält sich ähnlich, der Niederschlag zeigt gröfsere, aber nicht so gut ausgebildete Formen.

Cadmiumsulfat im Überschufs fällt gar nicht. Wird dagegen wenig Cadmiumsalz zu der Lösung des Ammonium-Dinitrooxalats gesetzt, entsteht, jedoch eine keineswegs vollständige, rotbraune Fällung von wohl ausgebildeten rhombischen Prismen, von verschiedenen Domen begrenzt. Auch die rhomboederähnliche Form kommt vor, doch kaum rein.

Cupridsulfat fällt, in nicht zu grofser Menge zugesetzt, annähernd vollständig. Der Niederschlag ist dem Cadmiumsalz ähnlich und löst sich in überschüssigem Kupfervitriol.

Mangansulfat verhält sich ganz ähnlich.

Nickelnitrat und Kobaltnitrat fallen annähernd vollständig, rotbraun, pulverig. Unter dem Mikroskop zeigen die Niederschläge scharf ausgebildete, rhomboëderähnliche Formen, häufig zu radial gestreiften Knöpfen verwachsen.

Ferrosulfat verhält sich ähnlich: die obenstehende Flüssigkeit muß sogleich abgegossen werden, sonst tritt Zersetzung ein.

Aluminiumsulfat fällt fast ganz vollständig, gelbbraun. Die obenstehende Flüssigkeit erscheint farblos. Kleine, aber scharf ausgebildete rhomboëderähnliche Formen.

Chromidsulfat und Ferridchlorid verhalten sich ganz ähnlich.

Mercuridchlorid fällt nicht, aber Mercuridnitrat fast vollständig, fast mennigrot. Der Niederschlag zeigt selbst bei 300maliger Vergrößerung eben erst erkennbare, abgerundete, oblong sechsseitige Formen.

Von diesen zahlreichen Salzen habe ich einige wenige, welche mir gröfseres Interesse zu haben schienen, analysiert.



Natriumsalz,  $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Wurde erhalten beim Versuch, aus dem Ammoniumsalz wieder Diamminnitrit darzustellen. 2 g des Ammonium-Nitrooxalats wurden mit 2 g Natriumnitrit und 30 ccm Wasser bis gegen Kochen erhitzt, wo sich alles unschwer löst. Bei langsamem Erkalten schied sich eine reichliche Menge brauner, glänzender, mehrere Millimeter langer Prismen ab, welche nach Dekantieren der Mutterlauge, zuerst mit 50%, dann mit starkem Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute 1.85 g. Das Salz verliert nur schwache Spuren neben Vitriolöl oder bei 90°, aber bei 100° in 5 bis 6 Stunden alles Wasser. Neben Wasser nimmt es genau die verlorene Wassermenge wieder auf. In kaltem Wasser löst es sich schwer, doch giebt die Lösung die gewöhnlichen Reaktionen mit Silber-, Ferrid-, Aluminiumsalzen u. m.

0.4971 g verloren bei 100° 0.0542 g in 5—6 Stunden, nach weiteren 12 Stunden kaum mehr. Nach einiger Stunden Stehen neben Wasser wog das Salz wieder 0.4967 g. Bei starkem Glühen in schräg gestelltem Platintiegel zersetzte es sich ruhig unter Hinterlassung von schwarzen Kobaltoxyden, kohlen-saures und salpetrigsaures Natron. Der Rückstand wurde zuerst mit reinem, dann mit  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  haltendem Wasser ausgelaugt (sonst gehen die feinzerteilten Kobaltoxyde leicht durchs Filtrum). Erhalten wurden 0.1039 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und 0.2337 g  $\text{CoSO}_4$ .

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	17.77	17.89
Na	23	6.93	6.79
2H <sub>2</sub> O	36	10.84	10.90

Wird 1 g des Salzes mit 2 g  $\text{NaNO}_2$  in ca. 15 ccm Wasser im Wasserbade etwa eine Stunde erhitzt, oder genauer solange, daß das Salz sich nach völligem Erkalten nicht mehr abscheidet, und wird ein wenig oxals. Natron abfiltriert, so giebt die Flüssigkeit, nach Zusatz von Kaliumacetat und Umrühren, einen recht erheblichen Niederschlag von Kalium-Diamminkobaltnitrit, welcher, nach wiederholtem Waschen mit Wasser in kleinen Anteilen, alle diesem Salze charakteristischen Reaktionen zeigt.

Silbersalz,  $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{Ag} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Der fast zinnoberrote Niederschlag zeigt unter dem Mikroskop Prismen mit starker Tendenz zu Zwillingsbildung, daher häufig eingeschnitten, nicht selten plötzlich verjüngt, so daß zwei Individuen nur wie durch einen dünnen Stiel verbunden sind. Nicht ganz unlöslich in reinem Wasser, daher mit 50%igen Weingeist zu waschen.

0.5058 g (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0.0228 g und ergaben beim Kochen mit salzsaurem Wasser 0.1811 g AgCl. Das Filtrat wurde eingedampft, zuletzt mit Schwefelsäure, und lieferte 0.1988 g  $\text{CoSO}_4$ .

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	14.79	14.77
Ag	108	27.07	26.95
H <sub>2</sub> O	18	4.51	4.51

Kaliumsalz,  $(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH})_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{K}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . — Zu der klaren Lösung von 1 g des Ammoniumsalzes werden 5 ccm Kaliumacetatlösung (1:5) gefügt, wo das Kaliumsalz sich fast vollständig als brauner, krystallinischer Niederschlag abscheidet. Unter dem Mikroskop kürzere oder längere, ganz wohl ausgebildete, rhombische Prismen. Aus dem Filtrat kann durch Zusatz von Weingeist noch etwas ausgeschieden werden. Zuerst mit 50% igem, dann mit 95% igem Weingeist zu waschen, bis das Filtrat durch Natriumplatinchlorid nicht mehr gefällt wird. Ausbeute im ganzen fast 1 g. Verliert nur Spuren neben Vitriolöl, sondern bei 100° 1 Mol. Wasser. Zersetzt sich ganz ruhig beim Glühen in der Luft und hinterläßt einen Rückstand von höheren Kobaltoxyden,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{KNO}_2$ .

0.4948 g (neben Vitriolöl getr.) ergaben nach starkem Glühen in einer Platinschale einen wässerigen Auszug, der (vergl. das Natriumsalz) 0.1465 g geschmolzenes  $\text{KNO}_3$  lieferte. Außerdem wurden 0.2334 g  $\text{CoSO}_4$  erhalten.

0.3920 g verloren bei 100° 0.0220 g.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	17.88	17.96
K	39.1	11.82	11.43
H <sub>2</sub> O	18	5.46	5.61

Baryumsalz,  $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4]_2\cdot\text{Ba}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Verfährt man wie beim Kaliumsalze, nur mit Anwendung von 10 ccm Chlorbaryumlösung (1:15), so entsteht sogleich ein braungelber Niederschlag von auch unter dem Mikroskop undeutlichen Aggregaten sehr kleiner Krystalle. Bald aber verwandelt er sich unter starker Volumverminderung in ziemlich große, wohlausgebildete, vielflächige Kombinationen dunkelbrauner Krystalle. Mit kaltem Wasser bis zum Aufhören der Chlorreaktion, dann mit Weingeist zu waschen. Ausbeute 0.9 g. Verliert nur Spuren neben Vitriolöl, aber bei 100°  $3\text{H}_2\text{O}$ .

0.4454 g, welche neben Vitriolöl nur wenig verloren hatten, verloren bei 100° 0.0334 g und ergaben bei Erwärmen im Wasserbade mit salz- und schwefelsaurem Wasser, unter gleichzeitiger Luftentwicklung und Reduktion

des Kobaltoxyds in Oxydulsalz, 0.1409 g  $\text{BaSO}_4$ . Beim Eindampfen des Filtrats wurden 0.1891 g  $\text{CoSO}_4$  erhalten.

Neben Vitriolöl:		Rechnung:	Gefunden:
2Co	118	16.01	16.16
Ba	137	18.59	18.60
3H <sub>2</sub> O	54	7.33	7.50

Ammonium-Magnesiumsalz,  $[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4]_2 \text{Mg}$ ,  $(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co} \cdot (\text{NH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{NH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . — Wie das Kaliumsalz, nur mit Anwendung von 5 ccm Magnesiumacetat (1:12). Die Fällung ist gelbbraun, erscheint sogleich und setzt sich gut ab. Über die Gestalt s. S. 443. Das Filtrat ist nur schwach gefärbt. Das Salz ist mit Weingeist von 90° Tr zu waschen. Es verliert nur Spuren neben Vitriolöl und bei 100°.

0.5083 g (bei 100° getr.) wurden in lauwarmem Wasser (30—40°) gelöst und mit Natron gefällt, wo sich  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  abschied, das mit kaltem Wasser bis zu farblosem Filtrat, dann mit siedendem gewaschen wurde. Es ward in Salzsäure gelöst und die Lösung mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  versetzt. Das blendend weiße Ammonium-Magnesium-Phosphat ergab 0.0606 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (das eine sehr schwache Spur von Kobalt enthielt). Das Filtrat von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  wurde längere Zeit gekocht zur Abscheidung des Kobaltoxyds, welches 0.2411 g  $\text{CoSO}_4$  lieferte. Aus dem Filtrat vom Kobaltoxyd wurde die Oxalsäure als Kalksalz abgeschieden, das 0.0872 g  $\text{CaO}$  ergab.

Bei 100°:		Rechnung:	Gefunden:
3Co	177	18.27	18.25
Mg	24	2.48	2.58
3C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	216	22.29	22.05

Das Ammonium-Kobaltsalz ist ganz analog dem Ammonium-Magnesiumsalze zusammengesetzt, verliert somit die 3 Mol. Wasser, welche bei dem direkt dargestellten neben Vitriolöl entweichen (vergl. S. 438). Zeigt sich unter dem Mikroskop ausschließlich aus kleinen hexagonalen, radial gestreiften Knöpfen bestehend.

0.4919 g (neben Vitriolöl getr., wo das lufttrockene nur 0.85% verloren hatte) wurde in lauwarmem Wasser gelöst und mit Natron gefällt. Dieser Niederschlag lieferte 0.0766 g  $\text{CoSO}_4$ . Das Filtrat wurde wie gewöhnlich mit Natron gekocht. Aus dem so abgeschiedenen Kobaltoxyd wurden 0.2264 g  $\text{CoSO}_4$  erhalten. Das Filtrat vom letzten Natronniederschlag verbrauchte auf gewöhnliche Weise 49.4 ccm Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.1423 g O.

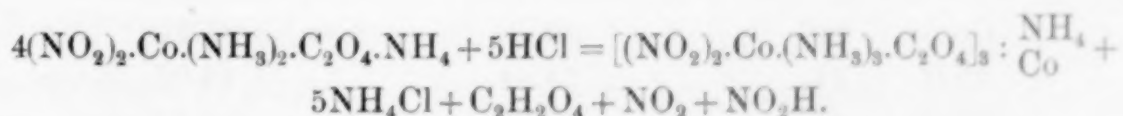
Neben Vitriolöl:		Rechnung:	Gefunden:
3Co	177	17.63	17.52
1Co	59	5.87	5.93
9O	144	14.34	14.3



Luteokobaltsalz,  $[(\text{NO}_2)_2\cdot\text{Co}(\text{NH}_3)_2\cdot\text{C}_2\text{O}_4]_3\cdot[(\text{NH}_3)_6\text{Co}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , aus dem Ammoniumsalz dargestellt, ist ganz identisch mit dem aus dem Ammonium-Kobaltsalze dargestellten (S. 439) und verliert wie dieses 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  neben Vitriolöl.

0.5026 g (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0.0256 g  $\text{H}_2\text{O} = 5.09\%$  (berechnet 5.15 %) und wurde dann, wie das aus dem Ammonium-Kobaltsalz dargestellte behandelt. Gefunden wurden im Luteokobaltnitrat 0.0700 g  $\text{CoSO}_4 = 5.59\%$  Co (im neben Vitriolöl getrockneten; Rechn. 5.93 %), im Filtrate vom Luteonitrat 0.2265 g  $\text{CoSO}_4 = 17.24\%$  Co (im entwässerten; ber. 17.12 %). Im ganzen wurden somit 23.83 % Co gefunden (ber. 23.73 %) und in dem komplexen Säurerest 3.08 (ber. 3) mal so viel wie im Luteokobaltreste.

Oben wurde nachgewiesen, daß das Ammoniumsalz dieser Reihe sich in kalter verdünnter Salzsäure wie in Wasser auflöst und aus der Lösung durch Weingeist unverändert abgeschieden werden kann. Stellt man das Salz unter halbkonzentrierter Salzsäure unter zeitweiligem Umrühren hin, so tritt, unter schwacher Gasentwicklung, allmählich eine Veränderung mit ihm ein, die sich dadurch anzeigt, daß es erheblich an Volum abnimmt. Es zeigt nun unter dem Mikroskop die scharf ausgebildeten, rhomboëderähnlichen Formen des Ammonium-Kobaltsalzes und ist in der That in dieses Salz verändert worden. Denn die wässrige Lösung des gereinigten Salzes giebt nun mit Natron in der Kälte und bei Luftabschluß Kobaltoxydulhydrat. Wahrscheinlich ist der Vorgang der folgende:



Mit konzentrierter Salzsäure ist der Vorgang wieder ein anderer. Beim Stehen unter 10 T. konz. Salzsäure unter Abkühlen löst das Salz sich allmählich mit tief olivengrüner Farbe auf und scheidet danach allmählich, besonders beim Umrühren, einen hellgrünen, äußerst feinkrystallinischen Niederschlag ab. Das Ammonium-Kobaltsalz verhält sich ganz ähnlich. Gießt man die in beiden Fällen tief blaugrüne, obenstehende Flüssigkeit scharf ab und wäscht den Niederschlag ein paar mal durch Dekantieren mit konzentrierter, dann auf dem Saugfiltrum mit halbkonzentrierter Salzsäure, welche letztere nicht viel auflöst, schließlich säurefrei mit absolutem Weingeist, so erhält man, nach sofortigem Trocknen neben Vitriolöl aus 5 g des Ammoniumsalzes 2.2 bis 2.4 g des

grünen Salzes. Letzteres ist identisch mit dem von WERNER<sup>1</sup> beschriebenen Diaquochloropraseochlorid. Durch Fällen der konzentrierten wässerigen, tief blauen Lösung mit konz. Salzsäure, wie WERNER vorschreibt, wird es in größeren, doch immerhin kleinen Krystallen erhalten. Es gleicht dann unter dem Mikroskop auffallend dem Dichrochlorid, und die kleinen zugespitzten, oftmals kreuzweise verwachsenen Prismen zeigen deutlichen Dichroismus, das sehr an den des Dichrochlorids erinnert, aber doch viel schwächer ist.

Da WERNER sein Salz erhielt beim Auflösen von Kalium-Diamminkobaltnitrit in konzentrierter Schwefelsäure und Zutropfen von konz. Salzsäure unter guter Kühlung, habe ich dasselbe Verfahren mit dem Ammonium-Nitrodiamminoxalat versucht. Hier tritt jedoch sogleich Reduktion zu Kobaltoxydulsalz ein, und es bildet sich gar kein grünes Salz. Da WERNER's Mitteilung nur eine ganz vorläufige war, habe ich das grüne Salz nicht näher untersuchen wollen. Nur durch Analyse und durch Vergleich mit dem nach WERNER's Verfahren dargestellten Salz habe ich die Identität festgestellt.

0.3320 g (umkrystallisiert, neben Vitriolöl getr.) ergaben nach Kochen mit Natron 0.6087 g AgCl und 0.2193 g CoSO<sub>4</sub>.

0.5080 g (desgl.) wurden in KJELDAHL's Apparat mit Natron destilliert. Das Destillat neutralisierte 5.87 ccm Schwefelsäure, deren 10 ccm = 0.12115 g NH<sub>3</sub>.

		Rechnung:	Gefunden:
Co	59	25.05	25.21
2NH <sub>3</sub>	34	14.44	14.02
2H <sub>2</sub> O	36	15.29	(15.41)
3Cl	106.5	45.22	45.35

---

Cl<sub>2</sub>·(Co.[NH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>·Cl 100.00 %

Sofern die Analogie mit dem Dichro- und Praseochlorid, welche die äußeren Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses grünen Salzes andeuten, durch das chemische Verhalten desselben dargethan wird, so unterliegt es keinem Zweifel, daß WERNER's Ansicht, auch in meiner viergliedrigen Ammoniakgruppe lasse sich Ammoniak durch Wasser vertreten, richtig ist. Aber, wie ich es wiederholt hervorgehoben habe, in dieser Beziehung ist kein prinzipieller Unter-

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 8, 172 f.

schied zwischen WERNER's Ansichten und den meinigen vorhanden. Wie ich in meinen langjährigen Untersuchungen über diese Art von Verbindungen immer vorgegangen bin, Erweiterungen in der Theorie nur dann vorzunehmen, wenn die Thatsachen dazu zwangen, so auch hier. So lange ich nur bewiesen hatte, daß an Metall gebundenes  $\text{NH}_3\cdot\text{X}$  durch  $\text{OH}_2\cdot\text{X}$  vertreten werden konnte, wagte ich nicht anzunehmen, daß auch an Ammoniak gebundenes  $\text{NH}_3\cdot\text{X}$  durch  $\text{OH}_2\cdot\text{X}$ , und noch weniger, daß  $\text{NH}_3\cdot\text{NH}_3\cdot\text{X}$  durch  $\text{OH}_2\cdot\text{OH}_2\cdot\text{X}$  substituiert werden konnte. Wird das aber bewiesen, nun dann ist die Theorie zu erweitern, die Grenze für die Substitutionsfähigkeit des Ammoniaks durch Wasser ist weiter zu setzen.

Die minimale Leitfähigkeit der Triamminkobaltnitrite scheint mir deshalb wenig beweisend, weil es sich um salpetrigsaure Salze handelt. Solche zeigen, wie ich früher hervorhob, so häufig ein anomales Verhalten, daß es sehr gewagt scheint, bei einer Hypothese von der Tragweite wie die WERNER'sche sich eben auf Nitrite zu beziehen. Eine minimale Leitfähigkeit des Dinitrotriamminchlorids würde schon mehr beweisen. Immerhin zeigt eine solche geringe Leitfähigkeit, wie auch P. KLASSEN<sup>1</sup> bemerkt, doch nur an, daß das betreffende Salz bei seiner Lösung nur in geringem Grade in seine Ionen zerfällt. Dieser Zerfall beruht nun auf der Größe des elektrischen Gegensatzes derselben. Chlorkalium zerfällt sehr vollständig, Quecksilberchlorid sehr unvollständig. Nun wäre es wohl möglich, daß der elektrische Gegensatz zwischen  $(\text{NO}_2)_2\cdot\text{Co}(\text{NH}_3)_3$  und X (besonders, wenn  $\text{X}=\text{NO}_2$ ) sehr viel geringer wäre als zwischen den Ionen in Metallammoniaksalzen, welche die viergliederige Ammoniakgruppe enthalten. Zeigt doch der Umstand, daß die Atomgruppe  $(\text{NO}_2)_2\cdot\text{Co}(\text{NH}_3)_2$  entschieden geneigt ist, analog mit den schwach elektropositiven Metallen wie  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ir}^{\text{III}}$ ,  $\text{Rh}^{\text{III}}$  u. m. a., gepaarte Säuren zu bilden, eben an, daß die verminderte Zahl von Ammoniakgruppen den elektropositiven Charakter des ammoniakhaltigen Radikals erheblich abschwächt. Eine andere, in dieselbe Richtung zeigende Thatsache werde ich unten erwähnen.

Nun wird man bemerkt haben, daß WERNER, in seiner Replik<sup>2</sup> auf meine kritischen Bemerkungen zu seiner Theorie,<sup>3</sup> sich aus-

<sup>1</sup> *Öfvers. of Svenske Vet. Ak. Förh.* (1895) 5, 297. *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1487.

<sup>2</sup> *Diese Zeitschr.* 8, 153.

<sup>3</sup> *Diese Zeitschr.* 7, 316.

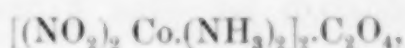


schliesslich an diese zwei Punkte hält. Dagegen hat er meine Einwände gegen die Substituierbarkeit von  $\text{NH}_3$  oder  $\text{OH}_2$  durch  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_3$  u. s. w. und umgekehrt, gar nicht berührt. Und doch beruht seine ganze Stereochemie der Metallammoniaksalze — die jedoch mit der in der organischen Chemie benutzten nur den Namen gemein hat — eben auf jener Substituierbarkeit. Gegen diese Stereochemie möchte ich noch ein paar Bemerkungen machen, zu welchen mir die in diesem Aufsatz mitgeteilten neuen Thatsachen Veranlassung geben.

Es will mir nämlich scheinen, dass die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Pentammin-Oxalopurpureokobaltsalze sich nur sehr gezwungen, wenn überhaupt, mit WERNER's Ansichten vereinigen lassen. Da er doch wohl auch annehmen muss, dass  $\text{C}_2\text{O}_4$  mit  $\text{Cl}_2$  äquivalent ist, bleibt in seinem Oktaeder nur für 4  $\text{NH}_3$  Platz: es sind jedoch thatsächlich fünf vorhanden. Dagegen versteht man leicht, dass solche zweiwertige Säureradikale, wie  $\text{C}_2\text{O}_4$  in der hier besprochenen Reihe,  $\text{SO}_4$  in den analogen Sulfatopurpureokobaltsalzen,<sup>1</sup> gleichzeitig an Kobalt und an die einzelstehende Ammoniakgruppe gebunden sein können, wie es die ältere Theorie annimmt, und dass diese eigentümliche Stellung den ganzen Komplex  $\text{C}_2\text{O}_4$  verhindert, als Ion aufzutreten. Jedenfalls scheint aus dem Verhalten der p-Oxalopurpureosalze zu folgen, dass der eine von den 5 Ammoniakgruppen eine Sonderstellung einnimmt. Dasselbe ging bekanntlich aus meinen früheren Untersuchungen hervor: das Aquotetramminchlorid tauscht leicht  $\text{OH}_2\text{Cl}$  mit  $\text{NH}_3\text{Cl}$ , das p-Chloropurpureochlorid unter Umständen ein  $\text{NH}_3\text{Cl}$  mit  $\text{OH}_2\text{Cl}$  um. Im Xanthochlorid wird ebenfalls leicht ein  $\text{NH}_3\text{Cl}$  durch  $\text{NO}_2$  substituiert. Im Aquotetramminxanthochlorid wird  $\text{OH}_2\text{Cl}$  leicht durch  $\text{NH}_3\text{Cl}$  ersetzt. Eine solche Sonderstellung des einen Ammoniaks in den Pentamminsalzen ist gewiss mit WERNER's Stereochemie kaum vereinbar. Dasselbe gilt bei der durch die leichte Bildung von Flavosalzen und Nitrodiamminoxalaten aus Diamminnitriten bewiesenen Sonderstellung der zwei von den vier Nitrogruppen in der letztgenannten Salzreihe. Aber auch andere Schwächen zeigen besonders die Nitrodiamminoxalate bei WERNER's Stereochemie an. Zunächst nämlich die übergrosse Zahl von Isomeren, welche sie voraussetzt. Von Nitrodiamminoxalaten sind nach WERNER's Theorie nicht weniger als 15 isomere Reihen existenzfähig. Solches ist ja allerdings möglich, wahrscheinlich kann

<sup>1</sup> Journ. pr. Chem. [2] 31, 262.

man es aber doch nicht nennen. Dann aber läßt sich aus dem Ammonium-Nitrodiamminoxalat, unter Abspaltung von Ammoniumoxalat, sehr leicht ein Salz darstellen von der Zusammensetzung:



somit normales Nitrodiamminkobaltoxalat oder, was eigentlich auf dasselbe hinauskommt, Nitrodiammin-Nitrodiamminoxalat, jedenfalls eine Verbindung, die mit WERNER's System ganz unvereinbar ist. Erklärt er doch selbst: „eine Verbindung der Formel  $\text{M}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_2\text{X}_3$  besteht überhaupt nicht.“<sup>1</sup>

Zur Darstellung dieser Verbindung übergießt man in einer Probierröhre 4 g Ammonium-Nitrodiamminoxalat mit 25 ccm konz. kalter Salpetersäure. Hierin löst sich das Salz unter Umrühren vollständig ohne Gasentwicklung zur klaren, dunkelbraunen Flüssigkeit, welche sich jedoch sehr bald zu trüben anfängt unter Abscheidung eines rotbraunen, sehr feinkrystallinischen Niederschlags, der im Verlauf etwa einer Stunde fast die ganze Flüssigkeit anfüllt. Man gießt nun das ganze in 50 ccm kaltes Wasser, kühlt ab, filtriert vor der Saugpumpe, wäscht mit kaltem Wasser, bis das Filtrat oxalsäurefrei, dann mit Weingeist, bis es vollständig säurefrei, schließlich am besten mit absolutem Alkohol, und trocknet neben Vitriolöl.<sup>2</sup> Ausbeute 2.45 g (Rechn. 2.86 g). Unter dem Mikroskop zeigt das Salz ausschließlich sehr kleine ()förmige Krystalle.

0.3370 g (neben Vitriolöl getr.) verbrauchten nach Kochen mit Natron etc. 38.7 ccm einer Chamäleonlösung, deren 100 ccm = 0.1507 g O, somit 17.31 % O, und lieferten 0.2308 g  $\text{CoSO}_4$ .

0.5171 g (desgl.) ergaben 0.3537 g  $\text{CoSO}_4$  und eine Menge Calciumoxalat, welche beim Weißglühen 0.0633 g CaO hinterließ, 15.72 %  $\text{C}_2\text{O}_3$  entsprechend. Dem entsprechen 3.49 % O, und  $17.31 + 3.49 = 20.80$  % O entsprechen 39.73 %  $\text{NO}_2$ .

0.4683 g (desgl.) wurden mit Natron in KJELDAHL's Apparat destilliert. Das Destillat verbrauchte 5.63 ccm einer Schwefelsäure, deren 10 ccm = 0.12115 g  $\text{NH}_3$ .

		Rechnung:	Gefunden:
$4\text{NO}_2$	184	40.17	39.73
$2\text{Co}$	118	25.77	26.06 26.04
$4\text{NH}_3$	68	14.85	14.57
$\text{C}_2\text{O}_4$	88	19.21	19.21
$[(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_2]_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4$	458	100.00 %	99.57 %

<sup>1</sup> Diese Zeitschr. 3, 275.

<sup>2</sup> An der Luft dauert das Trocknen wegen der großen Feinverteilung des Salzes sehr lange.



Dieser Zusammensetzung der Verbindung entspricht nun in unzweideutiger Weise das Verhalten derselben.

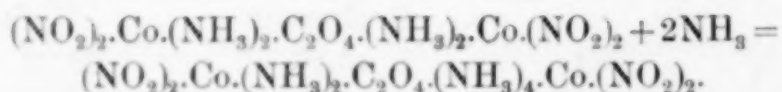
Vor Allem muß erwähnt werden, daß, während das Salz in kaltem Wasser ganz unlöslich ist (das Filtrat wird kaum sichtbar, wenn überhaupt, durch Schwefelammonium gebräunt) und sich beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung von Kobaltoxydhydrat zersetzt, so wird beim Erhitzen des Salzes mit der berechneten Menge Ammoniumoxalat das ursprüngliche Ammonium-Nitrodiamminoxalat rückgebildet:



0.5 g des Salzes wurden mit 0.17 g reinem Ammoniumoxalat<sup>1</sup> und 15 ccm Wasser im Wasserbad unter Umrühren bis zur Lösung erhitzt, was einige Minuten andauert. Sonderlich länger darf nicht erhitzt werden, weil sich sonst oxals. Kobaltoxydul abscheidet. Die braune Lösung schied beim Abkühlen nichts ab. Wurde sie nun mit 1 g festem Salmiak geschüttelt, so entsand ein reichlicher Niederschlag von Ammonium-Nitrodiamminoxalat in der gewöhnlichen Gestalt dieses Salzes.

Wie oben (S. 441) gereinigt, wog das so erhaltene Salz 0.35 g und lieferte alle die gewöhnlichen Reaktionen z. B. mit Silber-, Magnesium-, Kobalt- und Aluminiumsalzen. Hieraus geht hervor, daß das Ammonium-Nitrodiamminoxalat ein Doppelsalz, die entsprechende Säure,  $(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2\cdot\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}$ , ein saures Salz, dessen normales Salz die neue Verbindung darstellt. Allerdings scheint obige Darstellungsweise zur Erzeugung eines normalen Salzes eigentümlich. Ähnliches scheint jedoch öfters bei Oxalaten wenig elektropositiver Metalle wie Quecksilber (Mercurid), Cerium, wenn auch nur bei Anwendung verdünnter Salpetersäure, vorzukommen.

Beim Erhitzen mit Ammoniumnitrat, Ammoniak und Wasser liefert das normale Oxalat: Flavokobalt-Nitrodiamminkobalt-oxalat:



0.5 g normales Oxalat wurden mit 1 g Ammoniumnitrat, 10 ccm Wasser und einigen ccm verdünntem Ammoniak einige Minuten unter Umrühren im siedenden Wasserbade erhitzt. Bei

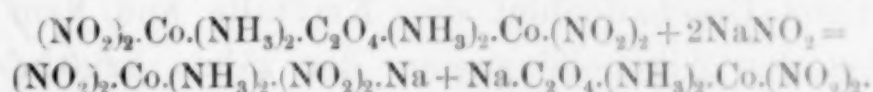
<sup>1</sup> Wenig mehr als das berechnete; sonderlich mehr darf nicht angewendet werden, weil die Lösung später mit festem Salmiak geschüttelt werden soll, und dieser beim Schütteln mit einer Lösung vom Ammoniumoxalat dasselbe fast vollständig ausscheidet.



schnellem Erkalten setzte sich in reichlicher Menge ein rötlichgelber Niederschlag von sehr kleinen, verfilzten Nadeln ab, der beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser und langsamem Erkalten sich fast vollständig wieder abschied, jetzt aber als bräunlich rote, mehrere mm lange, flache, gelbroth durchsichtige, schief abgeschnittene oder durch ein Doma beendigte Nadeln, nicht von dem synthetisch dargestellten und aus heißem Wasser umkrystallisierten Salz zu unterscheiden. Außerdem verhielten sich beide in allen Beziehungen gleich. Besonders gingen beide beim Stehen während ein paar Stunden unter verdünnter Salpetersäure in bräunlich gelbes saures Flavonitrat über, während die obenstehende Flüssigkeit braungelb erschien. Und die beiden so erhaltenen Salze ergaben, nach Waschen mit verdünnter Salpetersäure, dann säurefrei mit Weingeist und Trocknen an der Luft, genau dieselben Reaktionen des normalen Flavonitrats mit  $\text{KJ}_2$ ,  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  und  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ .

Erhitzt man obiges Gemenge nicht einige Minuten, sondern  $\frac{3}{4}$  Stunde im Wasserbade, so erhält man beim Abkühlen nicht mehr die roten Nadeln, sondern gelbe Oktaëder. Da Flavokobalt-oxalat eben in schiefen Oktaëdern auftritt, vermutete ich, daß hier auch die andere Nitrodiammingruppe Ammoniak aufgenommen hatte. Dem ist aber nicht so. Die gelben Oktaëder bestanden aus Xanthonitrat, was wohl eigentlich nach dem Verhalten der Flavosalze unter diesen Umständen<sup>1</sup> auch nicht anders zu erwarten war.

Erhitzt man das normale Oxalat mit wenig mehr als 2 Mol. Natriumnitrit in wässriger Lösung (0.5 g normales Oxalat, 0.17  $\text{NaNO}_2$ , 10 ccm Wasser) einige Minuten im Wasserbade unter Umrühren, so löst sich alles leicht. Beim Erkalten scheidet sich annähernd die berechnete Menge Natrium-Nitrodiamminoxalat krystallinisch ab (vergl. S. 444), während das Filtrat reichlich Natrium-Diamminnitrit enthält und auf Zusatz von Kaliumacetat beim Stehen das schwerlösliche Kalium-Diamminnitrit annähernd vollständig absetzt, durch alle Reaktionen identifizierbar. Die Reaktion ist daher:



Obige Reaktionen sind von der Art, daß sie das normale Oxalat zweifellos als solches charakterisieren.

<sup>1</sup> Vergl. *Diese Zeitschr.* 5, 165.

## Dimorphie des Eises.

Von

H. P. BARENDRECHT.

### Vorläufige Mitteilung.

Wenn man eine Lösung von Wasser in einer Flüssigkeit, welche erst bei sehr niedriger Temperatur fest wird, abkühlt, beobachtet man folgendes:

Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Butylalkohol, Allylalkohol, Äther, Glycerin, Äthylenglykol, Milchsäure scheiden alle bei niedriger Temperatur (erhalten durch feste Kohlensäure) manchmal sehr vollkommen entwickelte sechsstrahlige Krystalle aus, die in Habitus den bekannten Schneekrystallen sehr ähnlich sind.

In Mischungen von Wasser mit Äthylalkohol, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Allylalkohol beobachtet man neben den hexagonalen auch große reguläre Krystallskelette, dem von GROTH<sup>1</sup> abgebildeten Krystallgerippe vollkommen entsprechend. In Acetaldehyd bilden sich ebenso reguläre Krystalle; hier jedoch sind es drei senkrecht auf einander stehende Balken mit Querästen; also Habitus im regulären wie die ordentlichen Schneekrystalle im hexagonalen System. Durch Beobachtung zwischen gekreuzten Nikols mit durch ein Gypsblättchen erhaltener empfindlicher Farbe habe ich mich überzeugt, daß die regulär genannten Krystalle auch wirklich regulär sind.

Direkte Isolierung behufs Analyse beider Krystallformen war nur sehr beschränkt möglich wegen der stark verzweigten, fast schwammartigen Beschaffenheit der Krystalle und dem Auftreten, besonders bei den Alkohollösungen, der zähen gelatinösen Konsistenz der Mutterlauge bei diesen Temperaturen. Aus etwa 60%igem Acetaldehyd (wenn frisch destilliert und unter Kühlung mit Wasser gemischt) liefs sich mittels Abpressen oder Centrifugieren eine Krystallmasse isolieren, welche 37 % Aldehyd zeigte.

<sup>1</sup> *Physikalische Krystallographie* (2. Aufl.), S. 534 (Fig. 563).

Zu derselben Zahl ungefähr kam ich früher bei den Isolirungsversuchen der hexagonalen Krystalle (die doch wohl un-  
streitbar Eiskrystalle sind) aus etwa 55  $\frac{0}{0}$  Äthylalkohol-Wasser-  
mischung.

Wiewohl ich jetzt keine direkten Beweise habe, daß hier wirk-  
lich bloß Wasserkrystalle vorlagen, so dürfen jedoch die angeführten  
Thatsachen genügen, zumal weil SCHUMACHER<sup>1</sup> schon reguläre  
Schneekrystalle beobachtet haben soll.

---

<sup>1</sup> *Die Krystallisation des Eises* (Leipzig 1844).

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Januar 1896.



## Bücherschau.

---

**Physikalisch-chemische Tabellen der anorganischen Chemie** von KARL VON BUCHKA a. o. Professor der Chemie an der Universität Göttingen. Stuttgart, FERDINAND ENKE. 1895.

Das vorliegende große Tabellenwerk ist zunächst im Anschlusse an DAMMER's bewährtes „Handbuch der anorganischen Chemie“, das im gleichen Verlage erschienen ist, ausgearbeitet, bildet jedoch nichtsdestoweniger ein Buch von durchaus selbständigem Charakter. Wenn wir auch das große Werk „Physikalisch-chemische Tabellen“ von H. LANDOLT und R. BÖRNSTEIN besitzen, so sind trotzdem Tabellen, welche für den besonderen Zweck des Anorganikers gesammelt und zusammengestellt sind, doch durchaus willkommen. Und gerade dies ist sowohl die Entstehung, wie auch der schon im Titel ausgesprochene Zweck der Vorliegenden. Bei der Bearbeitung diente zunächst das in DAMMER's Handbuch der anorganischen Chemie aufgespeicherte sehr reichhaltige Zahlenmaterial als Grundlage. Naturgemäß ist aber dieses Material in dem Handbuche, dessen Bearbeitung sehr verschiedene Autoren in die Hand genommen hatten, nicht überall in derselben Gleichmäßigkeit und Vollständigkeit enthalten. Teils weil einige Teile doch älteren, andere jüngeren Datums sind, teils weil die Auffassung der Autoren gerade in Betreff der Ausführlichkeit mit welcher in das physikalisch-chemische Gebiet, oder gar in das rein physikalische eingedrungen werden soll, eine etwas verschiedene gewesen ist. Aus diesem Grunde war es notwendig, überall ergänzend und kontrollierend an das schon vorhandene Zahlenmaterial heranzugehen, eine gewiss sehr mühevollen, zeitraubende und verantwortungsvollen Aufgabe, der sich der Verfasser aber mit dankenswerter Ausdauer unterzogen hat. Es beziehen sich somit die Literaturangaben in diesen Tabellen zunächst auf die drei Bände des schon erwähnten Handbuches, überdies sind aber überall die neueren Originalarbeiten oder die ergänzenden Literaturstellen noch besonders citiert. Außerdem sind die so erhaltenen Tabellen, wie der Verfasser hervorhebt, noch mit denen von LANDOLT und BÖRNSTEIN einer Vergleichen unterzogen worden. Inhalt des Werkes: I. Maafs- und Gewichtseinheiten. II. Atomgewichte der Elemente und ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften. III. Molekularformeln und die physikalischen Eigenschaften der

wichtigsten anorganischen Verbindungen. IV. Die specifischen Gewichte verschiedener anorganischer Gase und Flüssigkeiten. V. Absorptionskoeffizienten und Löslichkeit von Gasen in Wasser, Alkohol und in anderen Flüssigkeiten. VI. Löslichkeit verschiedener Salze und anderer Körper in Wasser, Alkohol und in anderen Flüssigkeiten. VII. Dampftension. VIII. Diffusion. IX. Kapillarität. X. Härteskala. XI. Wärme. XII. Licht. XIII. Elektrizität. XIV. Chemische Analyse. Nachtrag. Organ.

Der höchst sorgfältige und korrekte Druck, sowie die Deutlichkeit und Klarheit der Tabellen verdienen besonders hervorgehoben zu werden, da sie die Benutzung des Werkes sehr erleichtern.

*Richard Lorenz.*

## Sachregister.

R=Referat.

### A.

Absorptionsapparate 223 R.  
Acetonlösungen siehe Leitfähigkeit.  
Acetylen 71 R.  
Alkalisalzlösungen, Veränderung durch Kathodenstrahlen 66 R.  
Akkumulatoren siehe Stromerzeugung.  
Aluminium, Best. in Phosphaten 72 R.  
Aluminiumkarbid, Darst. im elektrischen Ofen 300 R.  
Ameisensäure, Titration mit Kaliumpermanganat 68 R.  
Ammoniak, Bestimmung 69 R.  
Antimon, Erscheinungen bei Fällung aus Brechweinsteinlösung 68 R.  
Arsen, Bestimmung kleiner Mengen 68 R.  
Atomgewicht, Sauerstoff und Wasserstoff 14, Kobalt 73, period. Funktion 264.  
Atomgewichtsbestimmungsapparat 223 R.

### B.

Baryt, Trennung von Kalk und Strontian 67 R., Schmelzbarkeit 298 R.  
Bleinitrat, Einwirkung von Blei und Kaliumnitrit 116.  
Borkarbid 300 R.

### C.

Calciumoxyd, Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit 298 R.  
Chlorate, elektrolytische Gewinnung 62 R.  
Chrom, Darst. im elektr. Ofen 300 R.

Chromalkalioxalate 175.  
Chrombasen, Konstitution 414.  
Chromoxalsäure 201.  
Chromoxyd, Schmelzbarkeit 299 R.  
Cyankaliumfabrikation 70 R.

### D.

Dachschiefer 71 R.  
Destillation, fraktionierte 223 R.  
Diamant, Darstellung 300 R.  
Dissoziationsgrad s. Leitfähigkeit.  
Druckluftpumpe 223 R.

### E.

Eis, Dimorphie 454.  
Eisenalkalioxalate 175.  
Eisentetranitrososulfosäure, Phenylester 288.  
Eisenoxydoxalat 215.  
Elektrische Öfen 293 R.  
Elektrochemie, Fortschritte während des Zeitraumes: Januar bis Juli 1895 59 R.  
Elektrolyse 61 R. f.  
Elemente, Funktion, welche der Periodizität ihrer Eigenschaften entspricht 264.  
Elementaranalyse, Absorptionsapparat 223 R.  
Entschwefelungsverfahren 71 R.  
Erden des unteren Congo, Untersuchungen 70 R.

### F.

Ferrisalze, Reaktionen mit Jodiden 165.  
Flusssäure 71 R.



**G.**

Gas einer Quelle in Perchtoldsdorf 70 R.  
Glas, Bedeutung des Calciumplumbats 71 R.  
Gold-Inquartationsprobe, Einfluß der Platinmetalle 72 R.  
Graphit, Entstehung im elektr. Ofen 300 R.

**H.**

Hämatein, Gewinnung durch elektrolytische Oxydation aus Brasilin und Blauholzabkochung 62 R.  
Helium 6.  
Hydrazoverbindungen, elektrolytische Gewinnung aus Nitroverbindungen 62 R.  
Hypochlorite, elektrolyt. Gewinnung 62 R., 63 R.

**J.**

Jodide, Reaktionen auf Ferrisalzen 165.  
Jodvoltameter 61 R.

**K.**

Kalium, Bestimmung 69 R.  
Kaliumbijdodid als Urmaß 67 R.  
Kalk, Trennung von Strontian und Baryt 67 R.  
Karbide 71 R.  
Kathodenstrahlen, Einwirkung auf Alkalisalzlösungen 66 R.  
Kieselsäure, Trennung der löslichen von d. quarzartigen 68 R., Schmelzbarkeit und Verdampfung 299 R.  
Knallgasvoltameter 61 R.  
Kobalt, Atomgewichtsbestimmung 73.  
Kobaltbasen, Konstitution 416.  
Kobaltpyridinverbindungen 254.  
Kobaltidverbindungen, Darstellung I.  
Kohlenstoff, Verdampfung 299 R.  
Kohlensäure s. Leitfähigkeit.  
Kreide, Einfluß der Zeit auf Zusammenschweißen 160.  
Kupfer, Quantitative Bestimmung 268.

**L.**

Laboratoriumsapparate 223 R.  
Leitfähigkeit, Änderung des Widerstandes durch konstante Ströme 65 R.;

— Änderung durch konstante Ströme in schwach leitenden Lösungen 65 R.;  
— der Salze in Acetonlösung 64 R.;  
— Dissoziationsgrad und Massenwirkungsgesetz 65 R.; — (Dissoziationsgrad) und Temperatur 66 R.;  
— von Methylalkohollösungen 64 R.;  
— wässriger Lösungen von Kohlensäure 65 R.

Löslichkeit beim Erstarrungspunkte der Lösungsmittel 272.

**M.**

Magnesia, Schmelzbarkeit u. Flüchtigkeit 298 R.  
Magnesiumsalzlösungen, ammoniakalische, chemisch. Gleichgewicht 404.  
Mangan, elektrolyt. Bestimmung 69 R., Darst. im elektr. Ofen u. Flüchtigkeit 300 R.  
Manganoxyde, Schmelzbarkeit 299 R.  
Mafsanalyse, Fehlerquellen in der Alkalimetrie 67 R.; — Kaliumbijdodid als Urmaß 67 R.  
Metallammoniakverbindungen 379.  
Metallsäuren, anorganische, ihre Einwirkung auf organische Säuren 175.  
Methylalkohollösungen s. Leitfähigkeit.  
Molekulargewichtbestimmungsgesetz 224 R.  
Molybdän, Reindarstellung 385, — Darstellung im elektr. Ofen 300 R. — Einwirkung einiger Gase auf erhitztes 397.  
Mörtelanalyse 70 R.

**N.**

Natriumpersulfat 62 R.  
Nickelpyridinverbindungen 254.  
Nitroprussidnatrium 31, 279.

**O.**

Öfen, elektrische 293 R.  
Ölgasbrenner 223 R.

Organische Säuren, Einwirk. auf anorganische Metallsäuren 175.

Oxyde, Flüchtigkeit und Schmelzbarkeit 298 R.

### P.

Phosphorsäure, Bestimmung mit Molybdänlösung 68 R.

Pipette-Revolver 223 R.

Platin, Bestimmung 69 R.

Polarisation, galvanische, Theorie der 66 R.

Präparatenstudien 305.

### Q.

Quecksilbervoltameter 61 R.

### R.

Rhodiumbasen, Konstitution 414.

Rotierapparat zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure 223 R.

### S.

Salpetersäure, Fabrikation 70 R.; — bestimmung 68 R.

Sauerstoff, Atomgewicht 14.

Schwefelsäurefabrikation, Plattenthurm 71 R.

Schwefelsäure, rauchende, Gehaltsbestimmung 69 R.

Schwefelkies, Schwefelbestimmung 69 R.

Selenige Säure u. Selensäure, jodometrische Bestimmung 249 R.

Silber, Rückgewinnung 70 R.

Siliciumkarbid 300 R.

Silikate, Wasserbestimmung 37.

Steinkohlenasche 71 R.

Stickstoff, Bestimmung 69 R., 72 R.

Stromerzeugung u. Akkumulatoren 59 R. f.

Strontian, Trennung von Kalk und Baryt 67 R., Schmelzbarkeit u. Flüchtigkeit 298 R.

Strontiansalze, Nachweis von Kalk und Baryt 306.

Strontianverbindungen, reine, Darstellung 305.

### T.

Thioessigsäure, Darstellung, Bedeutung für gerichtlich-chemische Untersuchungen 68 R.

Thonerde, Schmelzbarkeit u. Flüchtigkeit 298 R.

Thonerdealkalioxalate 175.

Thonerdeoxalsäure 178.

Titan, Darst. im elektr. Ofen 300 R.

Titansäure, Schmelzung 299 R.

Trockenapparat 223 R.

### U.

Überschwefelsäure 62 R.

Uran, Darst. im elektr. Ofen 300 R.

Unterchlorigsaure Salze, elektrolytische Gewinnung 62 R.

### V.

Vanadin, Alaune des Trioxydes 106.

Verbrennung in abgeschlossener Atmosphäre 224 R.

Vesuvian, Zusammensetzung 40.

Vorlesungsversuch 70 R.

### W.

Wasserstoff, Atomgewicht 14.

Widerstand, elektrischer, siehe Leitfähigkeit.

Wiluit, Zusammensetzung 40.

### Z.

Ziegeln, Ausblühungen 70 R.

Zink, Schwefel- u. Kohlenstoffgehalt 49.

Zirkonerde, Schmelzbarkeit u. Verdampfung 299 R.

Zirkoniumkarbid, Darst. im elektr. Ofen 300 R.

## Autorenregister.

R=Referat, B=Bücherbesprechung.

### A.

- Abbot s. Noyes.  
 Abegg, Richard, Die Fortschritte der Elektrochemie während des Zeitraumes: Januar bis Juli 1895 59 R.  
 v. Asbøth, Alex., Über die Schwefelbestimmung in Schwefelkiesen 69 R.  
 Arctowski, H., Untersuchungen über die Löslichkeit beim Erstarrungspunkte der Lösungsmittel 272.

### B.

- Bamberger, M., Das Gas einer Quelle in Percholdsdorf bei Wien 70 R.  
 Barendrecht, H. P., Dimorphie des Eises 454.  
 Berger, Richard, Beitrag zur Salpetersäurebestimmung 68 R.  
 Berlemont, G., Neuer Aufsatz für fraktionierte Destillation 223 R.  
 Bolton, Verbesserungen am Calland-Element 60 R.  
 — Quecksilbervoltameter 61 R.  
 Borchers, Elektrische Energie verbrennender Kohle 59 R.  
 Böttcher, s. Kellner, O.  
 Böttinger, C., Zur Mörtelanalyse 70 R.  
 — Zusammensetzung und Verhalten von Dachschiefen 71 R.  
 Bredt, J., und Poath, W., Zweckmäßige Absorptionsapparate für die Elementaranalyse 223 R.

Bucherer, Berechnung der elektromotorischen Kraft CO, O 59 R.

v. Buchka, K., Physikal.-chemische Tabellen der anorg. Chemie 456 B.

### C.

- Cameron, F. K., s. Orndorff, W. R. 224 R.  
 Carnot, Ad., Über die quantitative Bestimmung kleiner Mengen von Arsen 68 R.  
 Caro, N., Die synthetischen Methoden der Cyankaliumfabrikation 70 R.  
 Cochu und Lenz, Verbesserungen am Höpfner'schen Kupfergewinnungsverfahren 64 R.  
 Crookes, W., Das Spektrum des Heliums 6.

### D.

- Darriens, Akkumulator 60 R.  
 Daubrée, Metallkarbide als Ursprung des organ. Kohlenstoffes 300 R.  
 Diesselhorst, G., s. Kellner, O.  
 Dobrenier, P., Über Fehlerquellen in der Alkalimetrie 67 R.  
 Dupasquier, J. M., Verfahren zur Trennung des Kalkes von Strontian und Baryt 67 R.

### E.

- Elbs und Schönherr, Überschwefelsäure 62 R.  
 Ernst, O., s. Witt 70 R.



**F.**

Flawitzki, Fl., Über eine Funktion, welche der Periodizität der Eigenschaften d. chemischen Elemente entspricht 264.

Foelsing, Gewinnung von Hämatein aus Blauholz und Brasileïn durch elektrolytische Oxydation 62 R.

Funk, Robert, Über den Schwefel- und Kohlenstoffgehalt des Zinks 49.

**G.**

Gooch, F. A., und Peirce, A. W., Jodmetrische Bestimmung der selenigen Säure und der Selensäure 249.

Goldstein, Veränderung von Alkalisalzlösungen durch Kathodenstrahlen 66 R.

Gräger, M., Zur elektrolytischen Bestimmung des Mangans 69 R.

**H.**

Hallwell, P. E., Über Fabrikation der Salpetersäure 70 R.

Hanamann, J., Vereinfachte Methode der Phosphorsäurebestimmung mittels Molybdänlösung 68 R.

Hempel, Walther, und Thiele, Herm., Eine Atomgewichtsbestimmung des Kobalts 73.

Heräus, Über Flufssäure 71 R.

Hering, Elektromotorische Kraft verbrennender Kohle 60 R.

Hermite, Elektrolytische Gewinnung von Hypochloriten 63 R.

Herroun, Jodvoltameter 61 R.

Heusler, F., Die Chemie bei der Temperatur des elektr. Lichtbogens 293 R.

Heusler, F., s. auch Lorenz, R.

Heydweiller s. Kohlrausch.

Hite, H. B., Neuer Apparat zur Bestimmung des Atomgewichtes nach der Siedepunktmethode 223 R.

Hodgkinson, W. R., Verlesungsapparat zur Verbrennung von Körpern in einer abgeschlossenen Atmosphäre 224 R.

Hofmann, K. A., Über das Nitroprussidnatrium. II. Mitteilung. 31.

— — III. Mitteilung 279.

Hofmann, K. A., u. Wiede, O. F., Eine neue Klasse von Metallammoniakverbindungen 379.

— Neue Darstellungsmethoden des Phenylesters der Eisentetranitrososulfosäure 288.

Hofmann, P. W., Erfahrungen über den Plattenthurm Lunge-Rohrmann in der Schwefelsäurefabrikation 71 R.

**J.**

Jahn, Dissoziationsgrad und Temperatur 66 R.

Jahn und Schönrock, Theorie der galvanischen Polarisation 66 R.

Jannasch, P., und Weingarten, P., Über die quantitative Bestimmung des Wassers in Silikaten nach der Boraxmethode 37.

— — Über die chemische Zusammensetzung und Konstitution des Vesuvians und des Wiluits. II. Abh. 40.

Jhle, Elektromotorische Kraft des Smee-Elementes 60 R.

Jones, H. C., Über die Bestimmung von Ameisensäure durch Titration mit Kaliumpermanganat 68 R.

Jordan, Flüchtigkeit d. Mangans 300 R.

Jørgensen, S. M., Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen 414.

**K.**

Kassner, Georg, Über die Bedeutung des Calciumplumbats für die Erzeugung von Glas 71 R.

Kellner, O., Böttcher, O., Diesselhorst, G., Notizen zur Methode der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 72 R.

Knox, Leitfähigkeit wässriger Lösungen von Kohlensäure 65 R.

Kohlrausch und Heydweiller, Änderung des Widerstandes durch konstante Ströme 65.

- de Koninck, L. L., Volumetrische Bestimmung von Chloroplatinaten: Bestimmung von Kalium, Ammoniak, Stickstoff und Platin 69 R.  
 Korda, Elektromotorische Kraft verbrennender Kohle 60 R.  
 Küster, F. W., Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Jodiden in wässriger Lösung 165.

## L.

- Lasne, Henri, Über die Bestimmung des Aluminiums in Phosphaten 72 R.  
 v. Laszczynski, Leitfähigkeit der Salze in Acetonlösung 64 R.  
 Leiss, C., Neue Druckluftpumpe für Fußbetrieb 223 R.  
 Lenz s. Cochu.  
 Long, J. H., Über Erscheinungen bei Fällung des Antimons aus Brechweinsteinlösung 68 R.  
 Lorenz, R., u. Heusler, F., Flüchtigkeit des Mangans 300 R.  
 Lovén, J. M., Chem. Gleichgewicht in ammoniakal. Magnesiumlösungen 404.  
 Löwenherz, Darstellung von Natriumpersulfat 62 R.  
 Lunge, G., Zur Gehaltsbestimmung der rauchenden Schwefelsäure 69 R.

## M.

- Mawrow, F., s. Muthmann, W.  
 Menicke, C., Analytische Chemie: Kaliumbijdodid, ein Urmaß von ausgedehntester Anwendbarkeit 67 R.  
 Michaelis, Wilhelm, Über d. Trennung der löslichen, verbindungs-fähigen und hydraulischen Kieselsäure von der quarzartigen 68 R.  
 Mühlhauer, Siliciumkarbid u. Bor-karbid 300 R.  
 Muthmann, W., und Mawrow, F., Zur quantitativen Bestimmung und Scheidung des Kupfers 268.  
 Moissan, Elektr. Öfen u. Reaktionen bei hohen Temperaturen. Zusammenstellung seiner Versuche 293 R.

## N.

- Neumann, B., s. Nissenson.  
 Nissenson, H., und Neumann, B., Mitteilungen aus der analyt. Praxis 70 R.  
 Noyes und Abbot, Leitfähigkeit, Dissoziationsgrad und Massenwirkungsgesetz 65 R.

## O.

- Oettel, Elektrolytische Gewinnung von unterchlorigsauren und chlorsauren Salzen 62 R.  
 — Verbesserungen am Knallgasvoltameter 61 R.  
 Omeis, Th., Vereinfachter Rotierapparat für die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure im Thomasmehle 223 R.  
 Orndorff, W. R., und Cameron, F. R., Neuer Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Siedepunktmethode 224 R.

## P.

- Peirce, A. W., s. Gooch, F. A.  
 Peters, Franz, Einige Produkte, die durch Einwirkung von Blei und von Kaliumnitrit auf Bleinitrat entstehen 116.  
 Piccini, A., Über die Alaune des Vanadintrioxydes. I. Teil. 106.  
 Platner, Akkumulator 61 R.  
 Poath, W., s. Bredt, J.  
 Poincaré, Akkumulator 61 R.  
 Priwoznik, E., Über den Einfluss einiger Platinmetalle auf die Richtigkeit der bei den Gold-Inquartationsproben erzielbaren Resultate 72 R.  
 Prost, E., Über die Beziehungen zwischen Schmelzbarkeit u. Zusammensetzung der Steinkohlenasche 71 R.

## R.

- Reizenstein, F., Über einige Metallsalze mit organischen Basen 254.

Rosenheim, Arthur, Über die Einwirkung anorganischer Metallsäuren auf organische Säuren. II. Mitteil. 175.

## S.

Saniter, E. H., Entschwefelungsverfahren 71 R.

Schiff, R., Darstellung der Thioessigsäure, deren Bedeutung für gerichtlich-chemische Untersuchungen 68 R.

Schmidt s. Wiedemann.

Schönherr s. Elbs.

Schönrock s. Jahn.

Sörensen, S. P. L., Kritische Präparatenstudien. III. Darstellung von einigen Kobaltidverbindungen 1.

— IV. Darstellung von reinen Strontianverbindungen 305.

Spring, W., Über den Einfluß der Zeit auf das Zusammenschweißen geprefster Kreide 160.

Spüller, J., Brenner für Ölgas 223 R.

Straub, Elektrolytische Überführung von Nitroverbindungen in Hydrazokörper 62 R.

Stutzer, A., Revolverpipette zum Abmessen bestimmter Mengen v. Flüssigkeiten 223 R.

Stuyvaert, E., Untersuchungen von acht Erden des Unteren Congo 70 R.

Suckert, J. J., s. Willson.

## T.

Thiele, Herm., s. Hempel, Walther.

Thomsen, Julius, Experimentelle Untersuchung über d. Atomgewichtsverhältnis zwischen Sauerstoff und Wasserstoff 14.

Troost, L., Zirkoniumkarbid 300 R.

## U.

Ulsch, K., Kombiniertes Trockenapparat mit konst. Temperatur 223 R.

## V.

Vandenberghe, Ad., Über die Darstellung von reinem Molybdän 385.  
— Einwirkung einiger Gase auf erhitztes Molybdän 397.

Venator, W., Rückgewinnung von Silber aus silberhaltigen Lösungen 70 R.

Volhard, J., Ein Vorlesungsversuch 70 R.

— Verbesserte Laboratoriumsapparate 223 R.

Völlmer, Innere Reibung und Leitfähigkeit von Methylalkohollösungen 64 R.

## W.

Warburg, Studien über elektrische Leitung und Konvektion in schwach leitenden Lösungen 65 R.

Weingarten, P., s. Jannasch, P.

Wiede, O. F., s. Hofmann, K. A.

Wiedemann und Schmidt, Veränderung von Alkalisalzlösungen durch Kathodenstrahlen 66 R.

Willson, T. L., und Suckert, J. J., Die Karbide und das Acetylen vom technischen Standpunkt betrachtet 71 R.

Witt, N., und Ernst, O., Untersuchungen über eine Ausblühung an den Bauziegeln der Campanide von San Giorgio Maggiore bei Venedig 70 R.



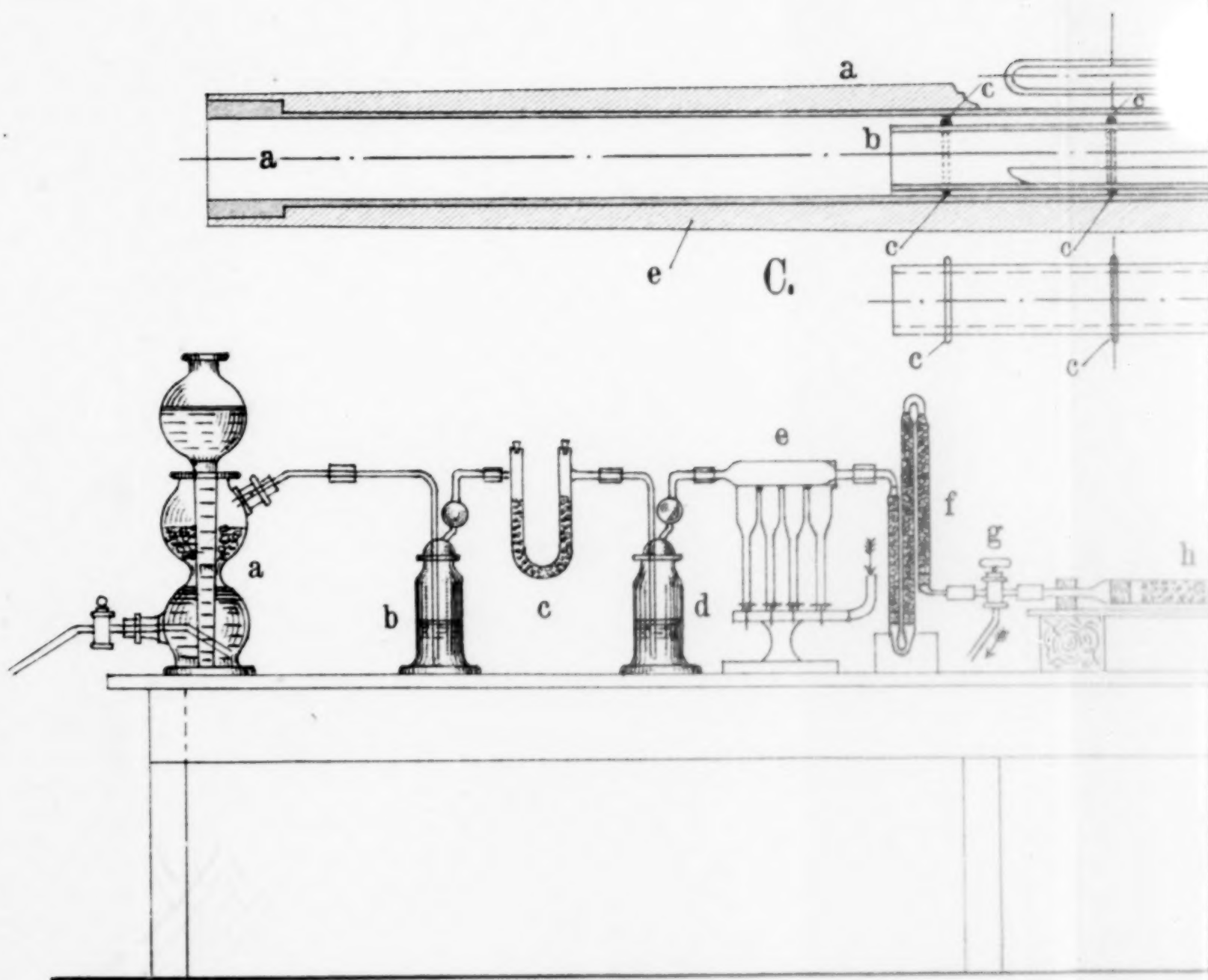
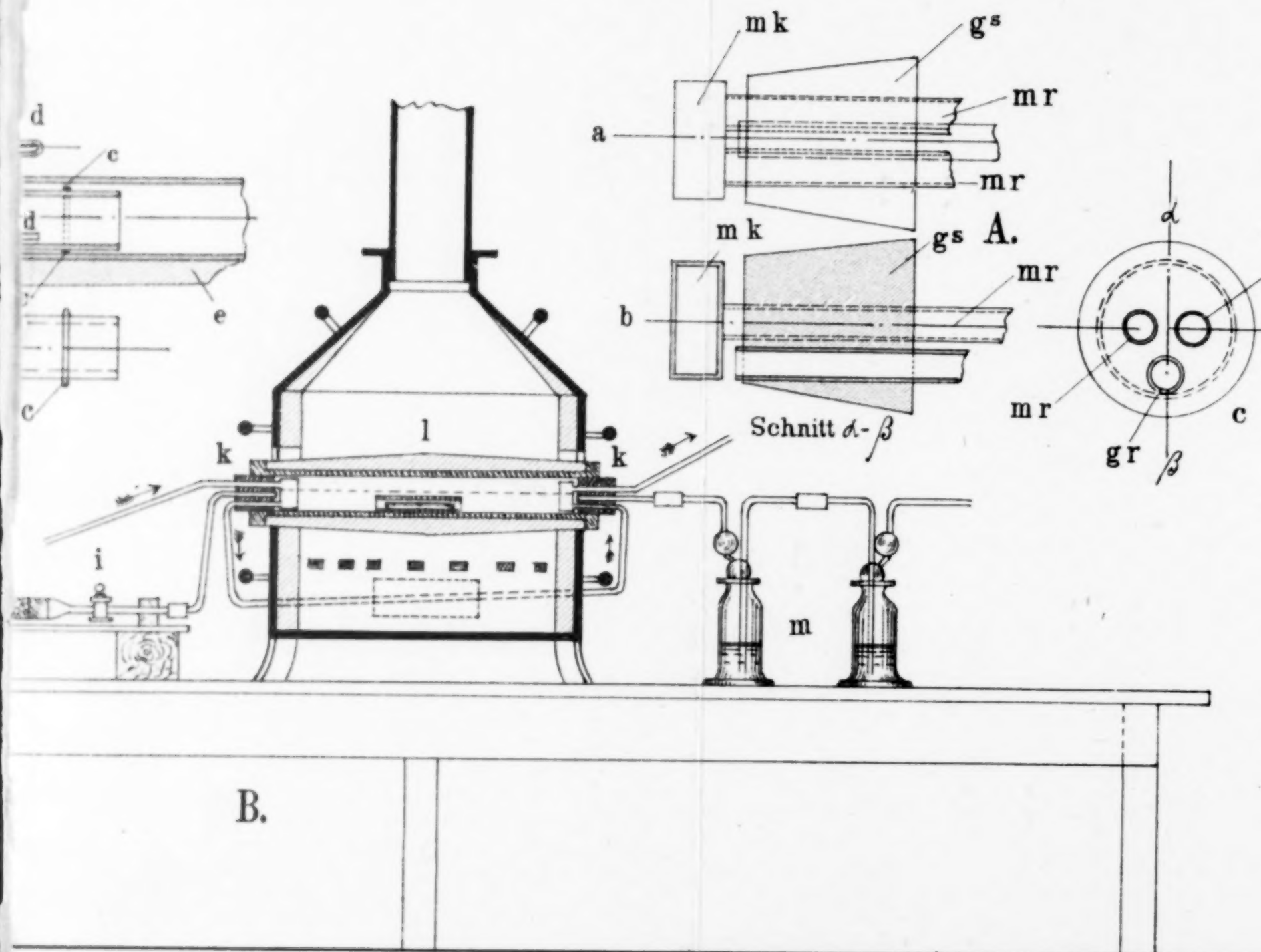


Fig. 1.



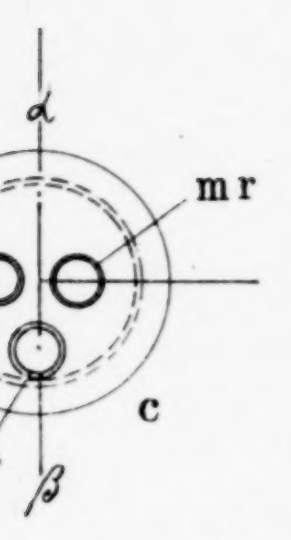
## Erklärungen zu Fig. 1.

### Reductionsapparat.

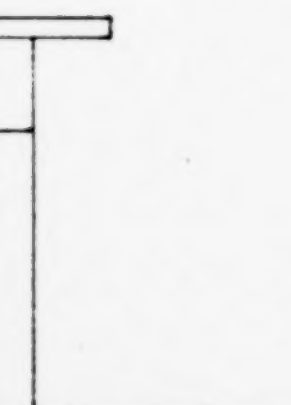
#### A. Durch Wasser gekühlter Gummistopfen.

- |                           |   |  |
|---------------------------|---|--|
| a) Seitenansicht          | } | gs. Gummistopfen (3 mal durchbohrt).                     |
| b) Schnitt $\alpha-\beta$ |   | mk. Hohle Messingkapsel zur Aufnahme des Kühlwassers.    |
| c) Vorderansicht          |   | mr. Messingröhren zur Zu- und Ableitung des Kühlwassers. |
|                           |   | gr. Glasröhren für den Wasserstoff.                      |

#### B. Gesamtansicht des Reductionsapparates.

- 
- a) Wasserstoffkipp.
  - b) Waschflasche mit Natronlauge.
  - c) U-Rohr mit Bimsstein und Silbernitrat.
  - d) Waschflasche mit Schwefelsäure.
  - e) Mit Kupfer gefülltes Glasrohr.
  - f) Trockenapparat mit Kalihydrat und Chlorealcium.
  - g) Dreiweghahn (um beim Füllen des Apparates mit Wasserstoff das Phosphorsäureanhydrid zu schonen).
  - h) Rohr mit Phosphorsäureanhydrid. (Aus Raumersparniss zu nahe an den Ofen gezeichnet. In Wirklichkeit ca. 2 m Abstand.)
  - i) Absperrhahn.
  - k) Gekühlte Stopfen (vergl. I A).
  - l) Porzellanrohr mit Schiffchen (der Deutlichkeit halber zu dick gezeichnet).
  - m) Waschflaschen mit Schwefelsäure (um Eindringen von Wasserdampf aus der Luft zu verhüten).

#### C) Porzellanrohr mit Schiffchen.

- 
- a) Porzellanrohr (äusseres).
  - b) Unglasirtes Porzellanrohr (inneres).
  - c) Die das Anbacken verhindernden Platinschleifen.
  - d) Schiffchen.
  - f) Lehmbschlag des Porzellanrohrs.





Fig

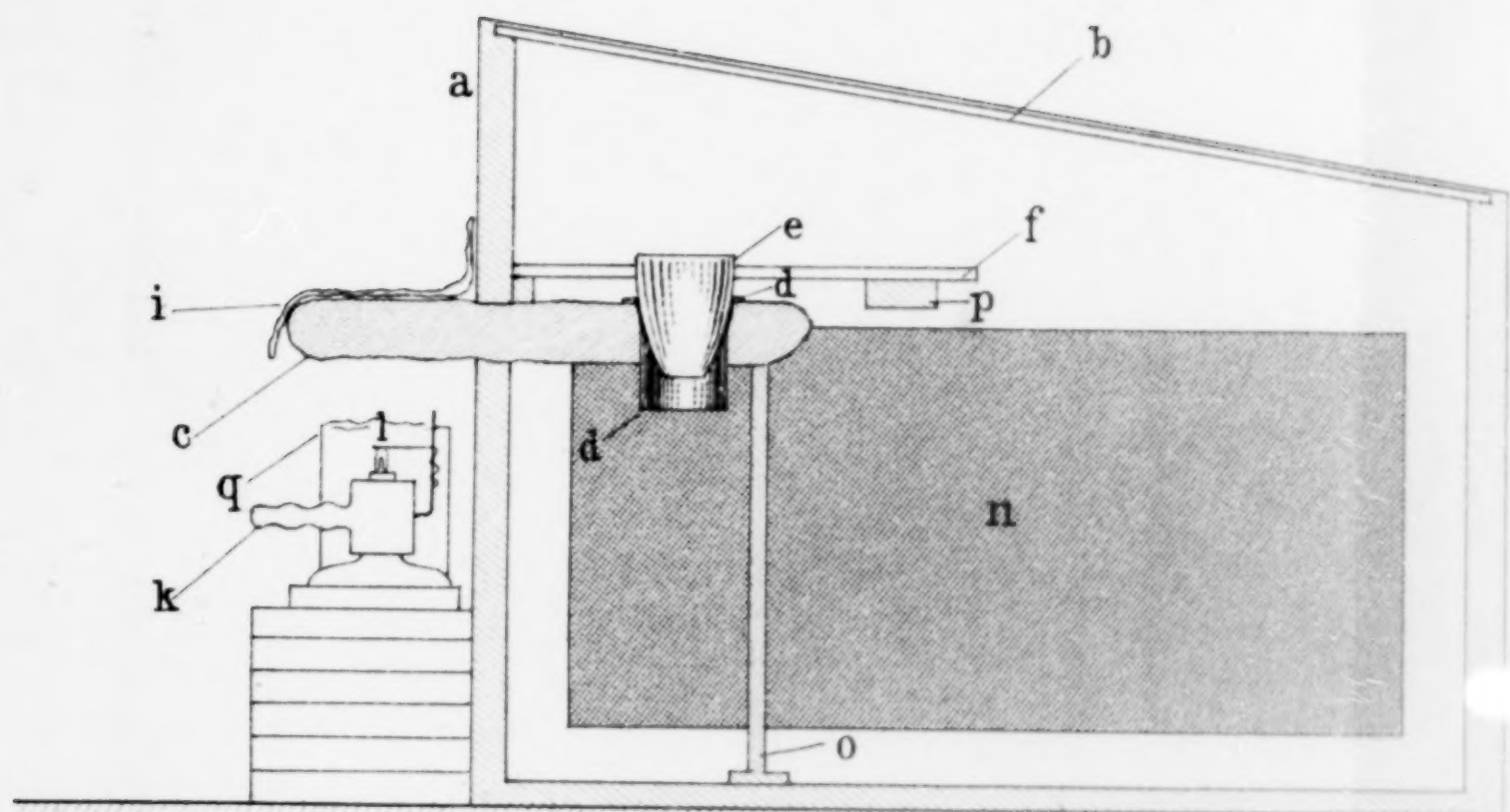
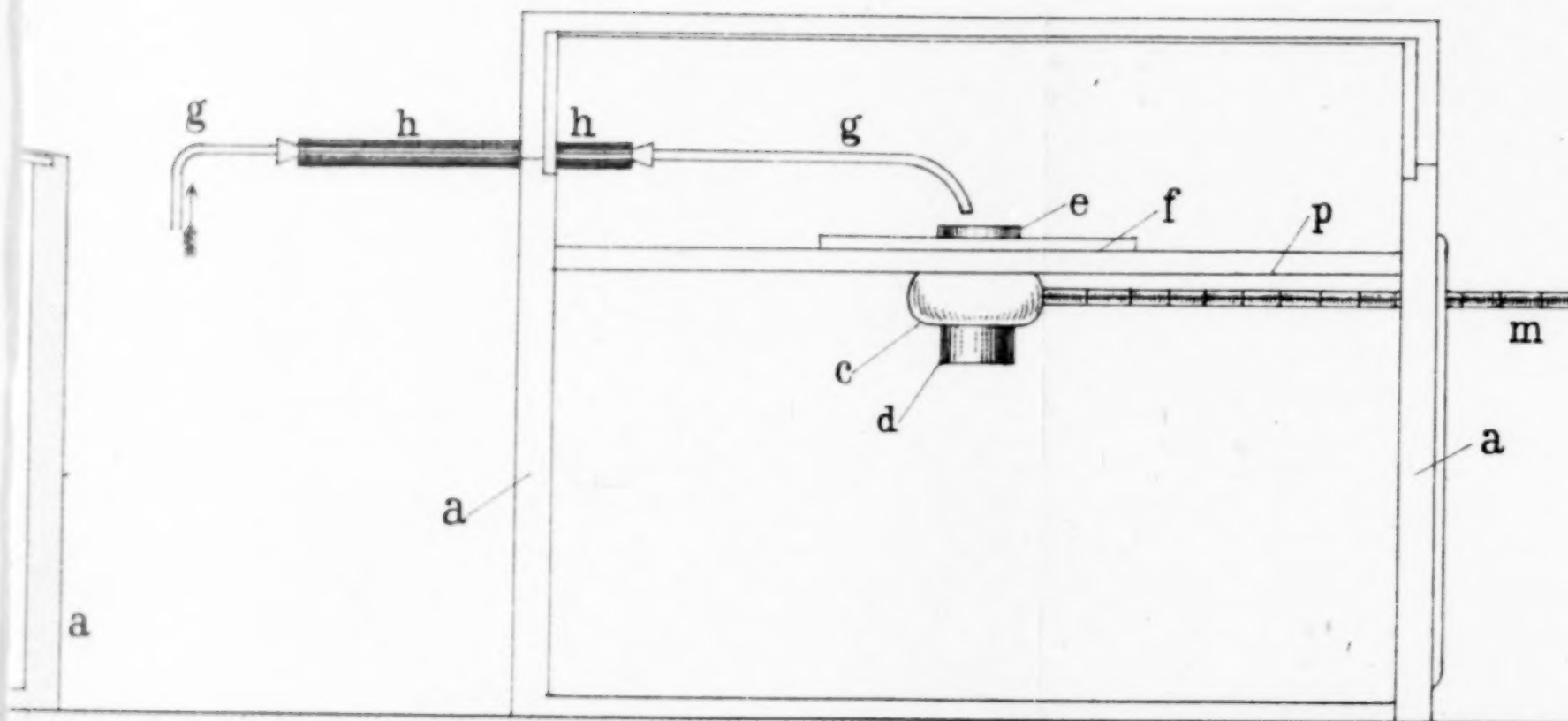


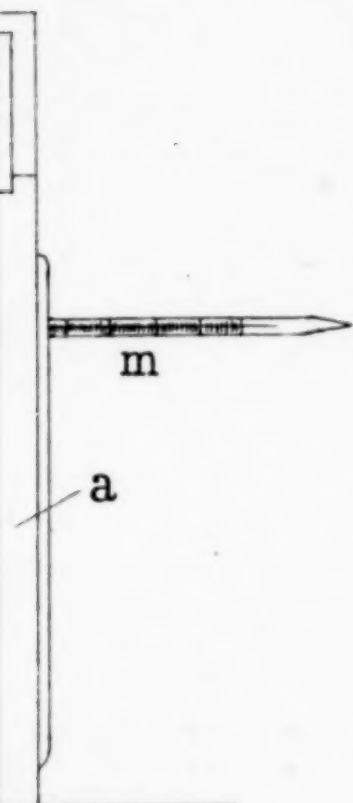
Fig. 2.





## Erklärungen zu Fig. 2.

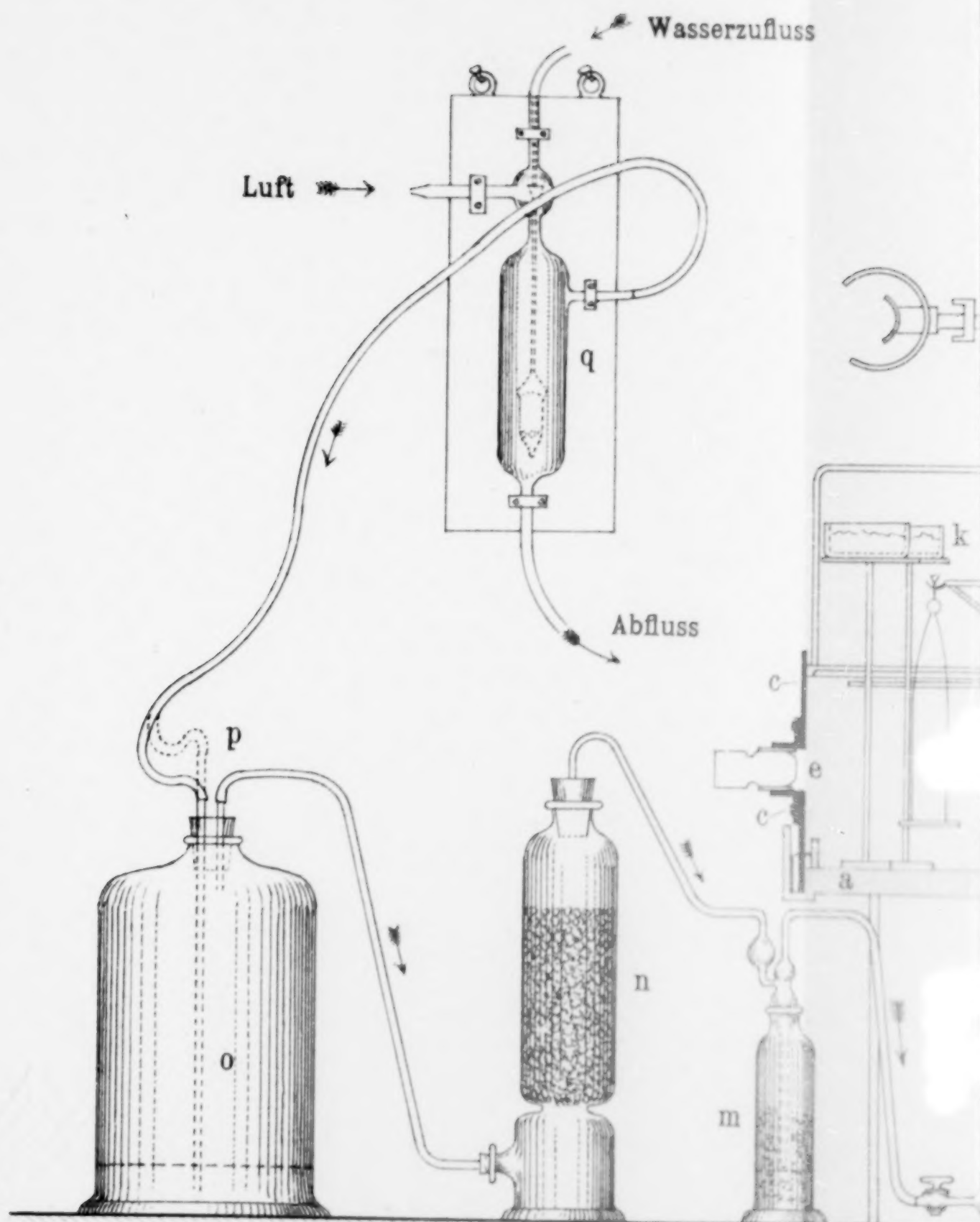
### Eindampfapparat für das Kobaltchlorür.



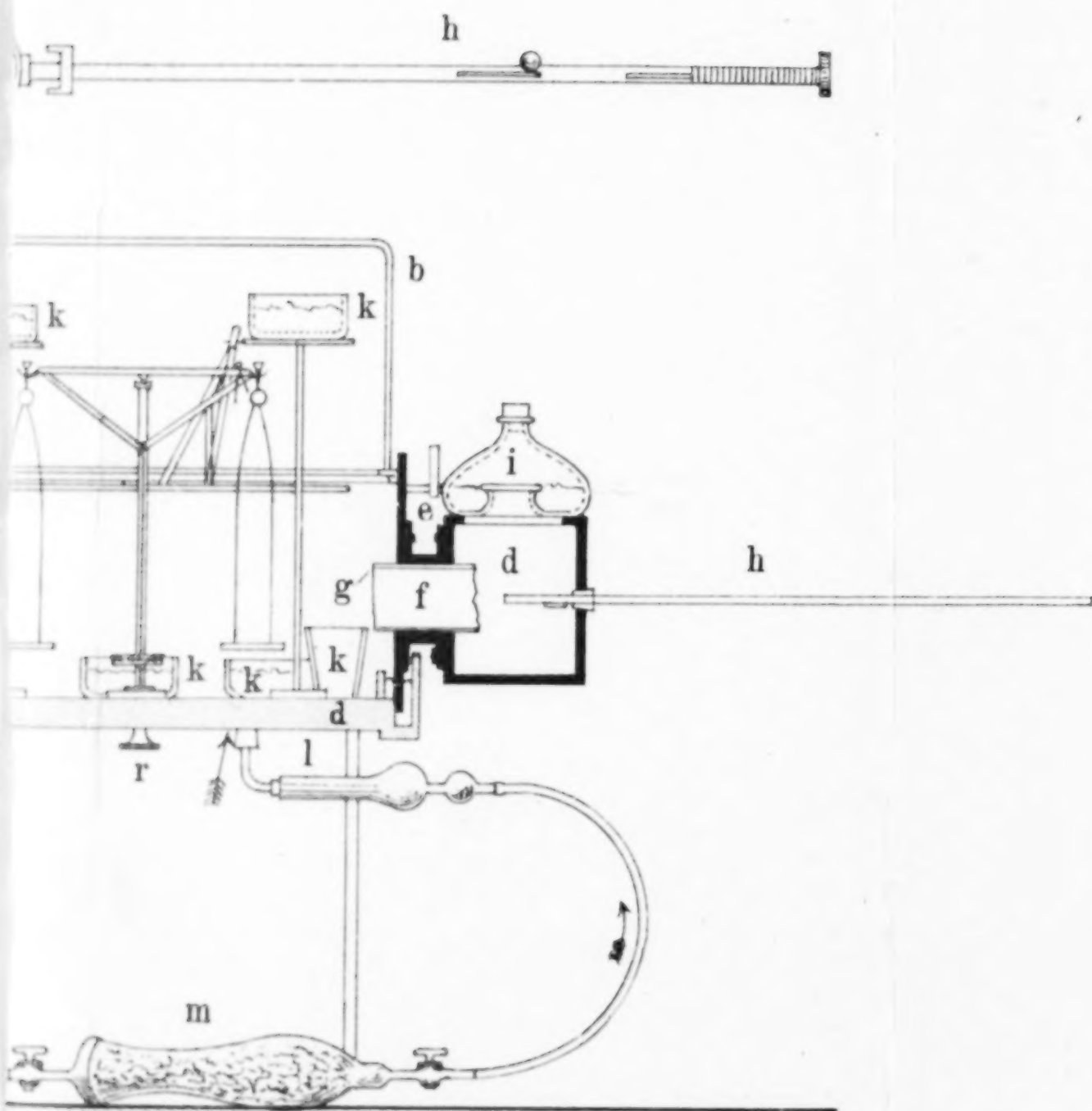
- a) Holzkasten.
- b) Glasplatte.
- c) Kupferbarren mit der Bohrung zur Aufnahme des Tiegels.
- d) Platinauskleidung der Bohrung.
- e) Platintiegel mit dem Chlorür.
- f) Glasplatte mit Bohrung für den Tiegel.
- g) Zuleitungsrohr für die trockne Luft.
- h) Watterohr zur Filtration der Luft.
- i) Asbestumkleidung des Kupferbarrens.
- k) Mikrobrenner zum Erhitzen des Barrens.
- l) Flammenmass für den Brenner, um constante Temperatur halten zu können.
- m) Thermometer.
- n) Oeffnung für die abziehenden Dämpfe.
- o) Stütze für den Kupferbarren.
- p) Stütze für die Glasplatte.
- q) Schutzglas für die Flamme.



Fig. 3.







## Erklärungen zu Fig. 3.

### Trockne Wage.

- a) Gusseiserne Grundplatte.
- b) Glasglocke.
- c) Schmiedeeiserne Fassung der Glasglocke.
- d) Raum zur Aufnahme des Tiegels.
- e) Oeffnung zum Einführen der Gewichte.
- f) Oeffnung zum Einführen des Tiegels.
- g) Kupferauskleidung für das Einführungsrohr.
- h) Zange für den Tiegel.
- i) Glocke mit Phosphorsäureanhydrid.
- k) Schalen mit Phosphorsäureanhydrid.
- l) Watterohr zum Filtriren der eingeblasenen Luft.
- m) Gefässe mit Phosphorsäureanhydrid.
- n) Trockenthurm mit Chlorcalcium.
- o) Flasche mit Schwefelsäure.
- p) Bewegliches Rohr (um beim Nichtgebrauch des Gebläses Verbindung der Wage mit der äussern Luft herzustellen).
- q) Gebläse.
- r) Arreturschraube.





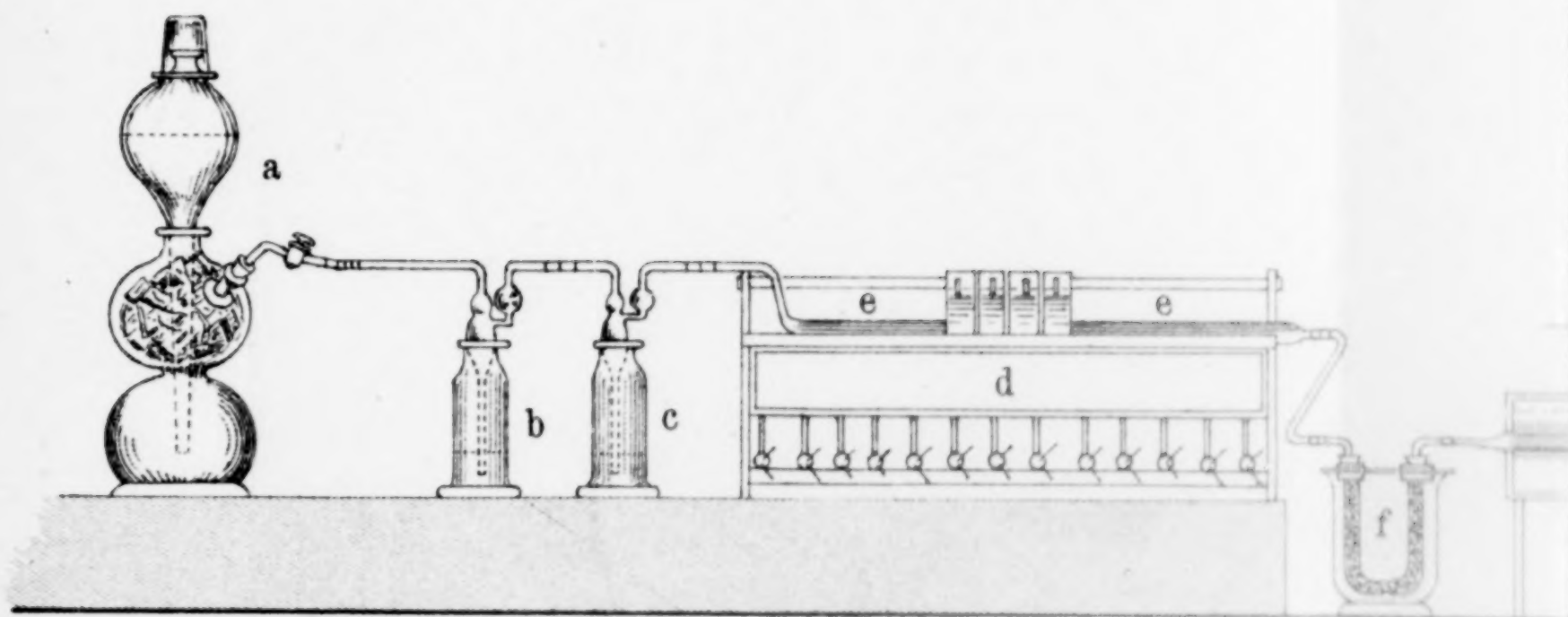
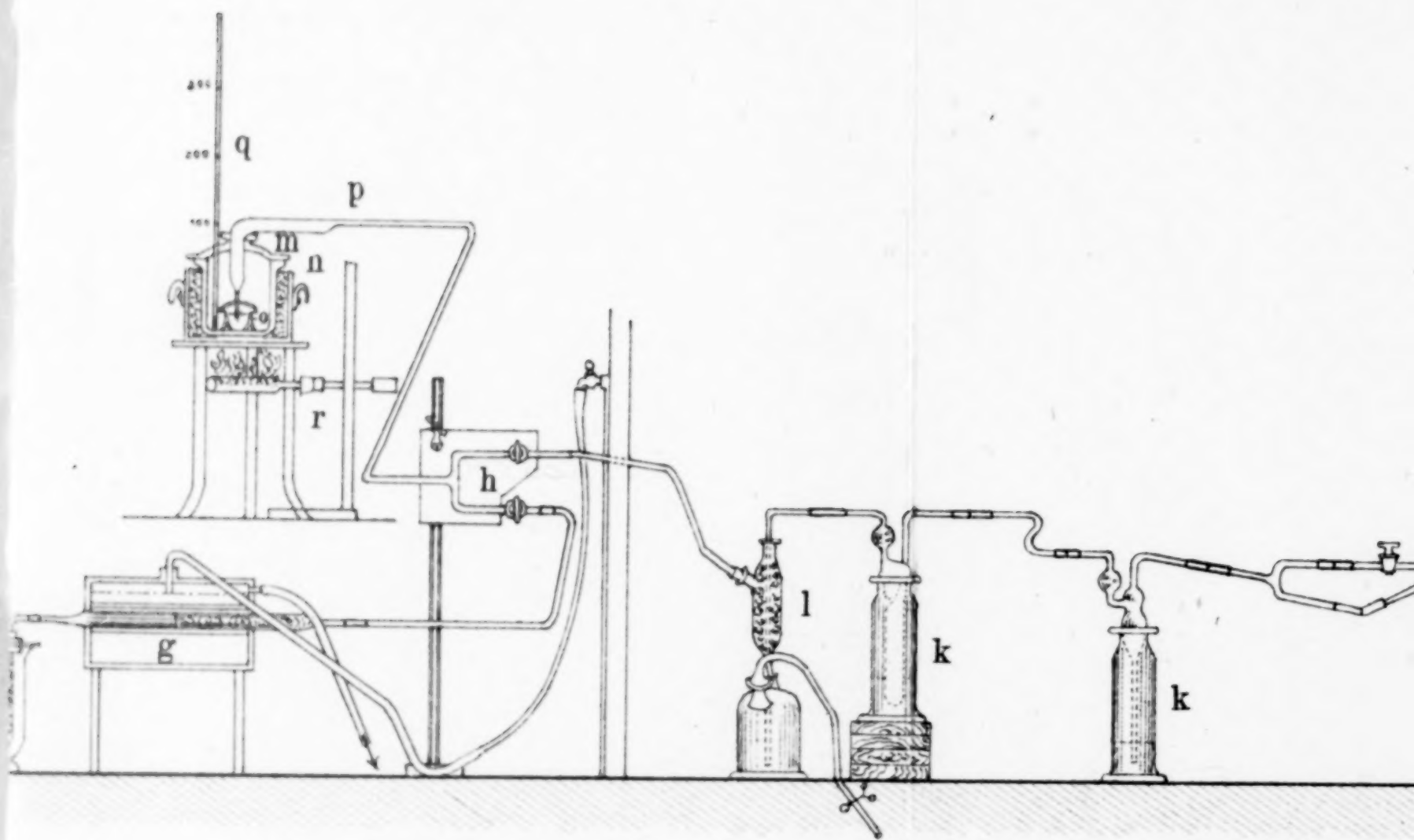


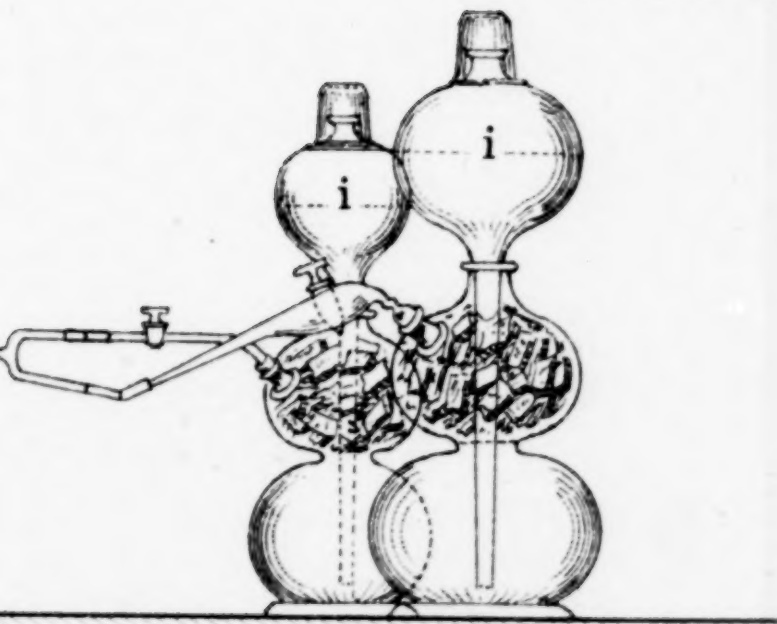
Fig. 4.



## Erklärungen zu Fig. 4.

### Apparat zur Herstellung des wasserfreien Chlorürs.

- a) Kohlensäure-Kipp.
- b) Waschflasche mit Natriumbicarbonat.
- c) Waschflasche mit Schwefelsäure.
- d) Verbrennungsofen.
- e) Rohr mit feinkörnigem metallischem Kupfer.
- f) Trockenröhre mit Chlorealcium.
- g) Phosphorsäureanhydrid- und Watterohr (wegen der Nähe an dem Brenner durch Wasser gekühlt).
- h) T-Stück mit zwei Hähnen.
- i) Kipps für Salzsäure.
- k) Waschflaschen mit selbst concentrirter Schwefelsäure.
- l) Trockenthurm mit selbst concentrirter Schwefelsäure.
- m) Gläserner Apparat zur Aufnahme des Platintiegels mit dem Chlorür.
- n) Kupferbad für den Apparat m.
- o) Platintiegel mit dem durchbohrten Deckel und darübergelegtem durchbohrtem Uhrglase, zum Schutze des Tiegels gegen vom Deckel herabtropfende Salzsäure.
- p) Einleitungsrohr für Salzsäure und Kohlensäure.
- q) Thermometer.
- r) Kreisförmiger Brenner zum Erhitzen des Kupferbades.







# Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. BERTHELOT-Paris, C. W. BLOMSTRAND-Lund, B. BRAUNER-Prag,  
F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, P. T. CLEVE-Upsala,  
A. COSSA-Turin, W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, W. GIBBS-Newport,  
W. HEMPEL-Dresden, J. H. VAN'T HOFF-Amsterdam, S. M. JÖRGENSEN-  
Kopenhagen, K. KRAUT-Hannover, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-  
Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, V. MEYER-Heidelberg, L. MOND-  
London, L. F. NILSON-Stockholm, A. PICCINI-Florenz, H. W. BAKHUIS  
ROOZEBOOM-Leiden, H. E. ROSCOE-London, K. SEUBERT-Hannover,  
W. SPRING-Lüttich, G. TAMMANN-Dorpat, T. E. THORPE-London,  
CL. WINKLER-Freiberg und anderen Fachgenossen

sowie mit besonderer Unterstützung von

**W. Nernst**

o. Professor an der Universität Göttingen  
Direktor des Instituts f. physikalische Chemie u. Elektrochemie

herausgegeben von

**Richard Lorenz**

Privatdozent der Chemie in Göttingen.

---

Hamburg und Leipzig.

**Verlag von Leopold Voss.**

# Inhalt.

	Seite
Ad. Vandenberghe, Über die Darstellung von reinem Molybdän. Mit 3 Figuren im Text . . . . .	385
Ad. Vandenberghe, Einwirkung einiger Gase auf erhitztes Molybdän	397
J. M. Lovén, Chemisches Gleichgewicht in ammoniakalischen Magnesium- salzlösungen . . . . .	404
S. M. Jörgensen, Zur Konstitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodium- basen . . . . .	416
H. P. Barendrecht, Dimorphie des Eises . . . . .	454
Bücherschau . . . . .	
Sachregister . . . . .	456
Autorenregister . . . . .	458
Titel und Inhaltsverzeichnis zu Band XI.	461

## Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- P. Jannasch, Über eine empfindliche Form der Quecksilberjodidreaktion  
(13. März 1896.)
- O. Šule, Über das sogenannte elektrolytische Silbersuperoxyd. (18. März 1896.)
- M. Carey Lea, Über eine Zahlenbeziehung, welche zwischen den Atom-  
gewichten der Elemente besteht. (16. März 1896.)

Beiträge werden unter der Adresse des Herausgebers:

== *Herrn Priv.-Doc. Dr. Richard Lorenz in Göttingen* ==

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein größerer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von aufereuropäischen Ländern in deutscher Sprache einlaufen, wird in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen andern Abhandlungen erhalten die Herren Autoren auf Wunsch Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an Dr. R. LORENZ, Göttingen zu schicken; durch Zurücksendung der korrigierten Bogen geben im besonderen diejenigen Herren Autoren, deren Abhandlungen durch Vermittelung der Redaktion übersetzt wurden, ihre Zustimmung zum Text der Übersetzung.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreißig Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Um eine möglichst vollständige und schnelle Berichterstattung zu erreichen, wird um gefl. Einsendung aller **Sonder-Abzüge, Dissertationen, Monographien** u. s. w. aus dem Gebiete der anorganischen Chemie bald nach Erscheinen an den Herausgeber ersucht.



*Die Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefaßt werden. — Ein Band kostet M 12.—.*

---

## Anzeigen.

Anzeigen 40 Pf. die durchlaufende Petitzeile Raum. Bei größeren Anzeigen und Wiederholungen bedeutende Ermäßigung. Annahme durch die Verlagsbuchhandlung Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34, sowie bei allen Annoncen-Expeditionen.

---

Verlag von **Leopold Voss** in **Hamburg**, Hohe Bleichen 34.

---

## Spezielle Methoden der Analyse.

Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie

von

**G. Krüss.**

Mit 35 Abbildungen im Text.

**Zweite**, durchgesehene und vermehrte Auflage.

1893. Preis M 3.50.

---

## Physikalisch-Chemische Methoden.

Von

**Dr. J. Traube,**

Privatdozent an der technischen Hochschule zu Berlin.

Mit 97 Abbildungen im Text.

1893. Preis M 5.—.

---

## Anleitung

zur

## mikrochemischen Analyse.

Von **H. Behrens,**

Professor an der Polytechnischen Schule in Delft.

Mit einem Vorwort von Professor **S. Hoogewerff.**

Mit 92 Figuren im Text. 1895. M 6.—, geb. M 7.—.

---

**Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen.** Von **H. Behrens.**

I. Heft. (Anthracengruppe, Phenole, Chinone, Ketone, Aldehyde.) Mit 49 Figuren im Text. 1895. Preis M 2.—.

II. Heft. (Die wichtigsten Faserstoffe.) Mit 18 Figuren im Text und drei Tafeln in Farbendruck. 1896. Preis M 5.—.

III. Heft. (Aromatische Amine) befindet sich unter der Presse.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg, Hohe Bleichen 34.

Soeben ist erschienen:

# Repetitorium der Chemie.

Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen  
sowie des

„Arzneibuches für das Deutsche Reich“  
und anderer Pharmakopöen

namentlich zum Gebrauche für Mediziner und Pharmazeuten.

Bearbeitet von

**Dr. Carl Arnold,**

Professor der Chemie an der Königlichen Tierärztlichen Hochschule  
zu Hannover.

Siebente, verbesserte und ergänzte Auflage.

1896. Preis gebunden M 6.—.

Das Buch bedarf keiner besonderen Empfehlung mehr. Die große und rasche Verbreitung spricht deutlich genug für seine Vorzüge auch den besten Konkurrenzwerken gegenüber. — Der Herr Verfasser beschränkt sich in der Vorrede zu dieser siebenten Auflage auf folgende Sätze: Ohne den Umfang des Werkes zu vergrößern, wurde wiederum danach gestrebt, allen in den früheren Vorreden erwähnten Grundsätzen zu entsprechen. Die bei Gelegenheit von Rezensionen sowie durch Zuschriften von Fachgenossen ausgesprochenen Wünsche fanden weitgehende Berücksichtigung.

- |                            |                             |
|----------------------------|-----------------------------|
| 1. Auflage: November 1884. | 4. Auflage: September 1891. |
| 2. „ Oktober 1887.         | 5. „ Februar 1893.          |
| 3. „ November 1889.        | 6. „ Juli 1894.             |
| 7. Auflage: März 1896.     |                             |

